

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fort-
geführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,
G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 398. Band

Kuratorium:

F. Paschen M. Planck R. Pohl
A. Sommerfeld M. Wien E. Warburg

Unter Mitwirkung
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.
M. PLANCK, Berlin



LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Im Jahre 1930 erscheinen die Bände 4, 5 und 6 mit je 8 Heften. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 28.— zuzüglich Rm. 1.60 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 2.— für das Ausland. Redaktionsschluß am 4. Septbr. 1930.

I n h a l t

	Seite
Fritz Levi-Zürich, Über das Funkenpotential in Helium. (Mit 11 Figuren)	409
Fritz Bandow-Heidelberg, Neue Untersuchungen über die Auslöschung von Calciumphosphoren, unter besonderer Berücksichtigung der Mischphosphore. (Mit 4 Figuren)	434
C. H. Johansson und J. O. Linde - Stockholm, Kristallstruktur, elektrische Leitfähigkeit, Thermokräfte und Vergütungserscheinungen des Systems AgPt in Verbindung mit dem Zustandsdiagramm. (Mit 8 Figuren)	458
L. Vegard-Oslo, Die Spektren verfestigter Gase und ihre atomtheoretische Deutung. (Mit 13 Figuren)	487

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. E. Grünelsen, Marburg/L., Mainzer Gasse 33, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

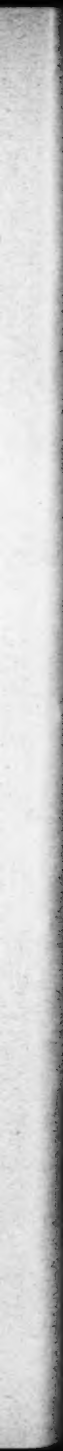
Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Abhandlungen ist die Mitteilung beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Bei den **Zitaten** wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, welches jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.



ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, 1930, BAND 6, HEFT 4

Über das Funkenpotential in Helium

Von Fritz Levi

(Mit 11 Figuren)

§ 1. Die vorliegende Arbeit wurde mit dem Ziele begonnen, die Untersuchungen von K. Zuber¹⁾ über die Verzögerungszeit bei der Funkenentladung in einem Edelgase von möglichst hohem Sauberkeitsgrad zu wiederholen. In der Hoffnung, verhältnismäßig leicht zu großer Reinheit zu gelangen, wurde Helium als Versuchsgas gewählt. Wie noch ausführlich gezeigt werden soll, stellten sich sehr bald erhebliche Schwierigkeiten ein, die es notwendig machten, das ursprüngliche Arbeitsziel zu verlassen, und das Funkenpotential des sauberen Heliums zunächst eingehender zu untersuchen. Es ergab sich dabei, um ein Hauptergebnis der Arbeit vorwegzunehmen, daß es nicht möglich ist, in sorgfältig gereinigtem Helium einen derartig gut reproduzierbaren Wert des Funkenpotentials zu erhalten, wie man es bei unedlen Gasen gewohnt ist.

§ 2. Entsprechend dem ursprünglichen Arbeitsziel wurden die Untersuchungen mit einer elektrischen Apparatur begonnen, die der von Zuber¹⁾ benutzten vollkommen nachgebildet war. Um ein genügend großes Beobachtungsmaterial zu erhalten, hatte Zuber eine registrierende Anordnung benutzt, deren wesentliche Teile in Fig. 1 nochmals dargestellt sind. Der eine Pol der Hochspannungsbatterie B ist über ein Potentiometer (nicht gezeichnet), das zur genauen Einregulierung der Spannung dient, geerdet, der andere Pol ist mit einer Elektrode der Funkenstrecke F verbunden; die zweite Elektrode ist mit der einen Belegung einer Blockkapazität C verbunden, deren andere Belegung über die Primärwicklung I_1 eines Transformators, den Schutzwiderstand Ω_G und das Galvanometer G

1) K. Zuber, Ann. d. Phys. **76**. S. 231. 1925 u. **81**. S. 205. 1926.

geerdet ist. Die sekundäre Wicklung I_2 ist einerseits über den sehr großen Widerstand Ω_J an Erde gelegt, das andere Ende mit dem Gitter einer Elektronenröhre T verbunden. Der von der Batterie Ba gespeiste Anodenstrom durchfließt die Magnetwicklung eines Relais R_1 , das in Ruhestromschaltung arbeitet.

Der durch den Funkenübergang in der Primärwicklung I_1 erzeugte Stromstoß induziert in I_2 eine elektromotorische Kraft, die während der halben Zeitdauer des Stromstoßes das Gitter von T positiv, während der anderen Hälfte negativ aufzuladen bestrebt ist. Während der Zeit nun, in der das Gitter durch die induzierte elektromotorische Kraft ein positives Potential annehmen würde, werden aus dem Emissionsstrom der Röhre

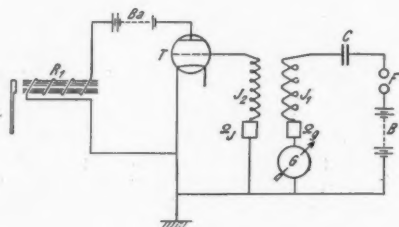


Fig. 1

Elektronen auf das Gitter gezogen, die dessen Potential in der Nähe von Null halten. Durch diesen Vorgang wird aber von der durch Induktion in der sekundären Spule des Transformators geschiedenen Elektrizitätsmenge die positive Hälfte teilweise neutralisiert. Der dadurch entstandene Überschuss an negativer Ladung kann nur langsam über den großen Widerstand Ω_J abfließen und hält dabei während einer beträchtlichen Zeit das Gitter auf negativem Potential. Während der Zeit, in der das Gitter durch den Stromstoß negativ aufgeladen wird, ereignet sich nichts, was für die Wirkungsweise der Apparatur wesentlich ist. Der ganze Vorgang ist ähnlich der Audionwirkung einer Verstärkerröhre.

Das so entstandene negative Gitterpotential drosselt nun, wenn es nur groß genug ist, den Anodenstrom so weit ab, daß das Relais R_1 anspricht. R_1 setzt nun wieder die übrige, hier nicht gezeichnete Anordnung in Tätigkeit, die automatisch

folgende Funktionen erfüllt: Sie markiert auf einem Chronographen den Zeitpunkt des Ansprechens, setzt die an der Funkenstrecke liegende Spannung für einige Sekunden unter das Funkenpotential herab, schaltet dann wieder die ganze Versuchsspannung an die Funkenstrecke an und markiert wieder diesen Zeitpunkt. Das Galvanometer G gestattet, unabhängig von der Registriereinrichtung, den Moment des Funkenübergangs festzustellen.

Um das Helium möglichst frei von Verunreinigungen untersuchen zu können, war das die Funkenstrecke enthaltende Gefäß von der übrigen Apparatur durch zwei mit flüssiger Luft gekühlte Gasfallen getrennt; weiter war die Einrichtung getroffen, daß das Helium unmittelbar vor jedem Versuch wiederholt über mit flüssiger Luft gekühlte Kokoskohle geleitet und so gereinigt werden konnte. Die gekühlte Kohle stand auch während der Messung in Verbindung mit dem Versuchsraum, so daß nach Möglichkeit auch die von den Gefäßwänden und Metallteilen dauernd abgegebenen Fremdgase entfernt wurden. In der zunächst benutzten Anordnung (Fig. 2) waren fettgedichtete Hähne, Schiffe und Kittstellen vollkommen vermieden. Aus der als Reservoir dienenden Kugel R gelangte das Helium durch einen Quecksilberschluß H_1 ¹⁾ in eine mit P_2O_5 gefüllte Trockenröhre, von dort in eine Ausfrierstasche K , die mit Kohle gefüllt war, und von dort in das Gefäß F , das die Funkenstrecke enthielt. Durch ein U-Rohr und einen zweiten Quecksilberschluß H_2 konnte das Gas mittelst der Geißlerpumpe G wieder nach R zurückgepumpt werden. Bei geöffnetem H_1 und H_2 konnte mittelst der Geißlerpumpe das Helium durch die ganze Apparatur durchgespült und so gereinigt werden. Ein durch den Verschluß H_3 von der Apparatur trennbares Pumpenaggregat (Gaedesche Kapselpumpe, Volmerpumpe, und Gaedesche Diffusionspumpe) gestattete, die ganze Anordnung hoch zu evakuieren. Zur Druckmessung diente ein Mac Leodsches Manometer, das zwischen U-Rohr und H_2 an die Apparatur angeschlossen war. Die Funkenstrecke, ähnlich der von E. Meyer²⁾ und anderen benutzten, bestand aus zwei ebenen Messingplatten als Elektroden, die durch

1) H_1 , ebenso H_2 und H_3 waren abgekürzte Quecksilberschlüsse, in deren Schenkel je ein gut schließendes Rückschlagventil eingebaut war.

2) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. 58, S. 297. 1919.

einen 4,950 mm dicken Bernsteinring getrennt und parallel gehalten wurden. Die Zuleitungen zu den Elektroden waren mittelst eingeschmolzener Platindrähte durch die Gefäßwandung durchgeführt.

Das benutzte Helium wurde in einer besonderen Apparatur durch Erhitzen von Monazit entwickelt und durch wiederholtes

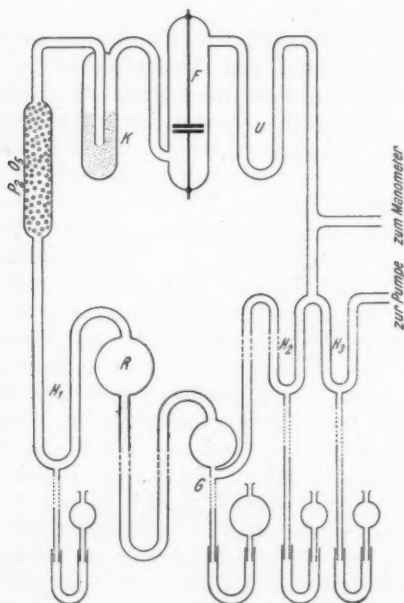


Fig. 2

Überleiten über KOH, P_2O_5 und mit flüssiger Luft gekühlte Kohle gereinigt und dann in die eigentliche Anordnung eingeleitet.

Vor jedem Versuch wurde die Kohle in K unter ständigem Auspumpen mehrere Stunden auf etwa 350° geheizt, dann wurde Kohle und U-Rohr in flüssige Luft getaucht, das Helium durch Öffnen von H_1 in die Apparatur eingelassen und vermittelst der Geißlerpumpe einige Zeit dauernd durch die

Apparatur gepumpt. Durch teilweises Zurückpumpen des Heliums konnte der gewünschte Versuchsdruck eingestellt werden.

§ 3. Die in dieser Anordnung gemessenen Funkenpotentiale stimmen gut mit den früher von Gill und Pidduck¹⁾ gemessenen überein. Wodurch diese Übereinstimmung hervorgerufen ist, wird noch zu erörtern sein; daß sie nicht auf großer Sauberkeit des Heliums beruhen kann, wie sich inzwischen gezeigt hat (Penning²⁾, Taylor³⁾, war zu der Zeit, als diese Versuche angestellt wurden, noch nicht bekannt. In Fig. 3 sind die erhaltenen Funkenpotentiale in Abhängigkeit vom

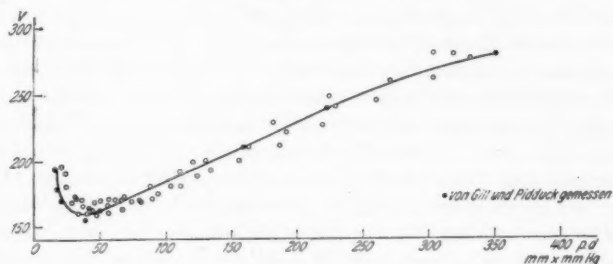


Fig. 3

Produkte des Gasdruckes mit dem Elektrodenabstande angegeben. Die ausgezogene Kurve ist die von Gill und Pidduck mitgeteilte. Die starke Streuung, die die gemessenen Werte zeigten, fiel zunächst nicht weiter auf, da es wahrscheinlich erschien, daß bei diesen ersten Versuchen der Sauberkeitsgrad des Heliums nicht immer der gleiche war. Wie sich später zeigen wird, ist aber diese Schwankung der Funkenpotentialwerte etwas Reelles, sie wird um so größer, je sauberer das verwendete Helium ist. Die unmittelbar hintereinander gemessenen Werte des Funkenpotentials, ohne daß etwas an dem Gase geändert wurde, sind unter sich jedoch bis auf wenige Volt (2—3) gleich, so daß die Streuung der Meßpunkte in Fig. 3

1) E. W. B. Gill und F. B. Pidduck, *Phil. Mag.* (6) **23**, S. 837. 1912.

2) F. M. Penning, *Ztschr. f. Phys.* **46**, S. 335. 1927.

3) J. Taylor, *Proc. Roy. Soc. London*, A **117**, S. 508. 1928.

nicht etwa auf die Meßfehler in der elektrischen Anordnung zurückgeführt werden können.

Es wurde nun versucht, in dieser Anordnung die Verzögerungszeiten zu messen. Dabei zeigte sich folgendes: Wurde gemessen, *ohne* daß sich die Rohre U und K (Fig. 2) in flüssiger Luft befanden, so sprach das Relais R_1 (Fig. 1) stets tadellos an, auch wenn die angelegte Versuchsspannung nur einige Volt über dem Funkenpotential lag. Die in diesem Falle gemessenen Funkenpotentiale waren bedeutend größer als die in Fig. 3 eingezeichneten. Beim Versuch jedoch, mit dem möglichst gut gereinigten Helium zu messen, arbeitete das Relais entweder gar nicht oder es wurde nur ein kleiner Teil der durch das Galvanometer angezeigten Funkenübergänge registriert. Die Galvanometerausschläge setzten in diesem Falle auch nur ganz langsam und kriechend ein, während man sonst bei Funkenpotentialmessungen einen scharf einsetzenden Ausschlag gewöhnt ist, der auch im ersten Falle bei unsauberem Helium zu beobachten war. Das Nichtansprechen des Relais und die merkwürdige Art der Galvanometerausschläge beruhen wohl auf der gleichen Erscheinung: Der zeitliche Verlauf der Funkenentladung scheint bei reinerem Helium ein anderer zu sein als gewöhnlich, derart, daß die zeitliche Änderung des Stromes so klein ist, daß die in I_2 induzierte elektromotorische Kraft nicht mehr ausreicht, um das Gitter von T genügend stark aufzuladen. Es gelang nun zwar, die Empfindlichkeit der Relaisanordnung so zu vergrößern, daß in jedem Falle eine sichere Registrierung erfolgte, ein Messen mit dieser Anordnung wurde jedoch dadurch unmöglich, daß das Relais jetzt auch schon auf die unvermeidlichen Störungen ansprach, die hauptsächlich durch den Chronographen¹⁾ hervorgerufen wurden. Die Frage nach der Funkenverzögerung in reinem Helium mußte daher wegen dieser Schwierigkeit aufgegeben werden.

§ 4. Bei den Messungen in reinem Helium hatte die Funkenstrecke eine zwischen 0 und 6 Volt unregelmäßig schwankende Polarisation gezeigt. Mit Polarisation soll hier und im folgenden die Tatsache bezeichnet werden, daß das gemessene Funkenpotential ein anderes ist, je nachdem welche der beiden Elektroden der Funkenstrecke als Kathode dient.

1) Funkenbildung an den Kontakten des Chronographen.

Es wurde jetzt die Funkenstrecke durch eine neue ersetzt, die der bisher verwendeten im wesentlichen gleich war, nur bestanden die Elektroden aus dünnen Platinblechen, die auf Messinghaltern aufgenietet waren. Außerdem wurde der Bernsteinring durch einen Ring aus amorphem Quarz von 5·50 mm Dicke ersetzt. Ferner wurde gleichzeitig mit dem Kohlerohr *K* auch die Funkenstrecke selbst ausgeheizt. Diese Funkenstrecke zeigte, wie auch alle im ferneren Verlauf benutzten, sogleich bei der ersten Messung eine Polarisation, die völlig unproduzierbar war. Im allgemeinen wurde die Polarisation nach jedem Ausheizen der Funkenstrecke stärker, jedoch trat auch dieser Effekt nicht regelmäßig auf.

Die Funkenpotentialwerte, die mit dieser Funkenstrecke gemessen wurden, stimmen mit den bisher gefundenen nur im Groben überein und zeigen eine noch stärkere Streuung. Im ganzen scheint die Funkenpotentialkurve etwas verschoben in dem Sinne, daß das Minimumpotential bei einem etwas höheren Werte von $p \cdot d$ liegt. Sollte diese Verschiebung reell sein und nicht durch die starke Streuung vorgetäuscht werden, so könnte sie *vielleicht* auf den im Platin immer vorhandenen und so in die Apparatur verschleppten Wasserstoff zurückgeführt werden. Im weiteren Verlauf der Messungen wurden aus diesem Grunde Platinelektroden nicht mehr benutzt, und es wurde auch nie wieder eine ähnliche Verschiebung beobachtet.

Nachdem die Funkenstrecke einige Male ausgeheizt worden war, wurden jedoch unter gleichen Bedingungen Funkenpotentiale gemessen, die *wesentlich höher* lagen als alle bisher gefundenen. Wurde Luft in die Apparatur eingelassen und dann beim Wiederauspumpen der Luft nur das Kohlerohr, nicht aber die Funkenstrecke vor dem Neueinfüllen des Heliums ausgeheizt, so wurden wieder die alten, niedrigen Werte des Funkenpotentials für Helium erhalten.

§ 5. Es zeigte sich also, daß die bisher gemessenen Funkenpotentiale noch nicht einem definierten Sauberheitsgrad des Heliums entsprachen. Außerdem wurde es sehr wahrscheinlich, daß das Funkenpotential des Heliums wesentlich stärker von den letzten Fremdgasspuren abhängig ist, als bisher vermutet wurde. Es erwies sich also als notwendig, das Funkenpotential des Heliums genauer zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke erschien die bisher benutzte Anordnung wenig geeignet. Vor allem erschwerten die Quecksilberverschlüsse das Arbeiten sehr; sie machten es unmöglich, eine Meßreihe bei steigendem Drucke aufzunehmen. Es wurde daher eine neue Anordnung aufgebaut, in der gleichzeitig auch die Reinigungsvorrichtung für das Helium noch verbessert wurde. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß die Kohle die letzten Spuren von Verunreinigungen nur dann gut adsorbiert, wenn sie frisch ausgeglüht ist. In der neuen Apparatur wurde technisches Helium der Firma Linde verwandt, das zwar (nach den Angaben der Firma) einen Neongehalt von etwa 2 Proz. aufweist, von dem aber eine praktisch beliebig große Menge (1 Liter bei Atmosphärendruck) zur Verfügung stand.

In der neuen Anordnung (Fig. 4) dienten zwei Glaskugeln R_1 und R_2 von je etwa 1 Liter Inhalt als Reservoirs für das Helium. Zwei Reservoirs waren notwendig, um ohne Verlust an Helium die Hähne, die die Reservoirs von der übrigen Anordnung trennten, neu fetten zu können. Im allgemeinen befand sich der kleinere Teil des Heliums, der zu den Versuchen benutzt wurde, in R_1 , der Rest als Vorrat in R_2 . Durch die Geißlerpumpe G konnte aus den Reservoirs das Helium entweder in ein mit technischer Adsorptionskohle gefülltes Gefäß K_1 oder in die eigentliche Meßanordnung hineingepumpt werden. K_1 diente zum Vorreinigen des Heliums und so zur Schonung der Kohlegefäße K_2 und K_3 , die die Funkenstrecke von der übrigen Apparatur abschlossen. An Stelle des bisher benutzten U-Rohres ein zweites Kohlegefäß zu verwenden, war notwendig, um die eventuell von den gefetteten Hähnen abgegebenen Dämpfe vom Meßraume fernzuhalten. Eine Volmerpumpe V konnte bei niedrigem Druck zu Hilfe genommen werden, um das Pumpen mit der Geißlerpumpe G zu beschleunigen, bei hohem Druck wurde sie durch Hähne von der Apparatur getrennt und durch eine Umwegleitung umgangen. Zur Druckmessung diente das gleiche Manometer wie bisher, und auch das Pumpaggregat zum Evakuieren der ganzen Anordnung war dasselbe.

Die elektrische Anordnung ist im folgenden stets die gleiche wie die schon häufig von E. Meyer¹⁾ u. a. benutzte. Als Spannungsquelle diente eine Batterie von Klingelfußschen

1) E. Meyer, a. a. O.

Akkumulatoren von insgesamt 500 Volt, die von 40 zu 40 Volt unterteilt war. Zur feineren Spannungsänderung diente ein Potentiometer von etwa 2000 Ohm, das aus einer Batterie kleiner Akkumulatoren der Firma Oerlikon von 150 Volt gespeist wurde. Die Blockkapazität hatte eine Größe von

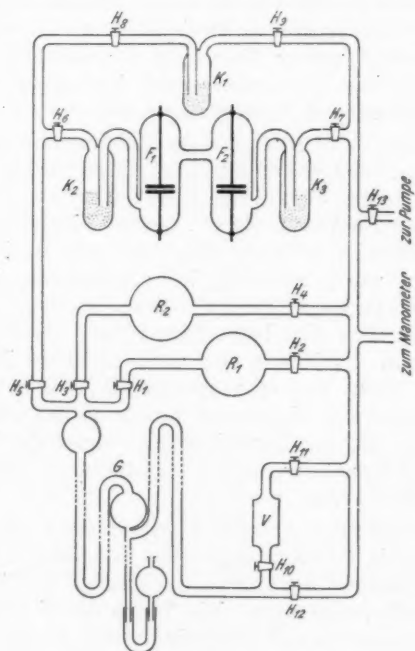


Fig. 4

0,01 MF, der Schutzwiderstand betrug $5 \cdot 10^5$ Ohm. Das Galvanometer war ein Edelmannsches Drehspulinstrument mit einer Empfindlichkeit von etwa $0,9 \cdot 10^{-10}$ Ampere pro Skalenteil und einem inneren Widerstande von $1,9 \cdot 10^4$ Ohm. Zur Spannungsmessung diente ein Siemenssches Milliamperemeter von 100 Ohm innerem Widerstand mit entsprechendem Vorschaltwiderstand.

Es sollte zunächst untersucht werden, ob der Quarzring, der die Elektroden der Funkenstrecke distanzierte, einen wesentlichen Einfluß auf die Meßresultate hat. Daher wurden in dieser Anordnung zwei Funkenstrecken F_1 und F_2 (Fig. 4) benutzt; die eine war genau der bisher benutzten nachgebildet und enthielt auch den gleichen Quarzring, die andere (ringlose) bestand aus zwei planen Elektroden, die an Messingstielen gehalten und vermittelt eingeschmolzener Platindrähte an der Glaswand des Gefäßes befestigt waren; diese dienten gleichzeitig als Stromzuführungen. Die Elektroden selbst bestanden aus dünnen Silberblechen, die auf Messingträgern aufgenietet waren.

Vor jedem Versuch wurden die Kohlerohre K_1 , K_2 und K_3 in elektrischen Öfen während mehrerer Stunden auf einer Temperatur von etwa 350°C . gehalten. Gleichzeitig waren die Funkenstrecken auf etwa 200°C . geheizt. Durch andauerndes Pumpen wurden die freiwerdenden Gase entfernt. Beim Beginn der Versuche wurde zunächst, bei geschlossenen Hähnen H_6 und H_7 , eine geeignete Menge Helium in die Apparatur eingelassen, und etwa eine halbe Stunde lang ständig durch K_1 rund gepumpt. K_1 befand sich während dieses Durchspülens in flüssiger Luft. Das so vorgereinigte Helium wurde dann in die Funkenstrecke eingelassen und durch teilweises Zurückpumpen nach R_2 der Versuchsdruck eingestellt. Die Kohlerohre K_1 und K_2 waren während der ganzen Versuchsdauer mit flüssiger Luft gekühlt.

§ 6. Die mit dieser Anordnung gemessenen Funkenpotentialwerte sind in Fig. 5 zusammengestellt. Es ist wieder als Ordinate das Funkenpotential, als Abszisse das Produkt $p \cdot d$ (Druck · Elektrodenabstand) aufgetragen. Die Werte des Funkenpotentials in der Funkenstrecke mit Ring sind durch Kreuze, diejenigen in der Funkenstrecke ohne Ring sind durch Kreise bezeichnet. Die Meßpunkte beider Funkenstrecken, die demselben Druck entsprechen, sind durch Linien miteinander verbunden. Außer diesen Zeichen, die den Wert des Funkenpotentials bei einer willkürlichen Richtung des Stromdurchganges durch die Funkenstrecke angeben, sind die gleichzeitig gemessenen Werte bei umgekehrter Stromrichtung durch das Ende eines vertikalen Pfeiles markiert.

Der Abstand der Elektroden in der ringlosen Funkenstrecke konnte nicht genau bestimmt werden, er betrug etwa

$\frac{1}{2}$ cm. Für die Figur wurde der Abstand willkürlich zu 4,5 mm angenommen. Sehr weit von dem wahren Wert dürfte sich diese Annahme nicht entfernen.

Wie schon angedeutet, ist es auch mit dieser neuen Anordnung nicht erreicht worden, daß die Funkenstrecke keine Polarisation zeigt. Aus den Messungen geht aber mit aller Deutlichkeit hervor, daß ein wesentlicher Einfluß des Quarzringes auf das gemessene Funkenpotential nicht besteht. Ein

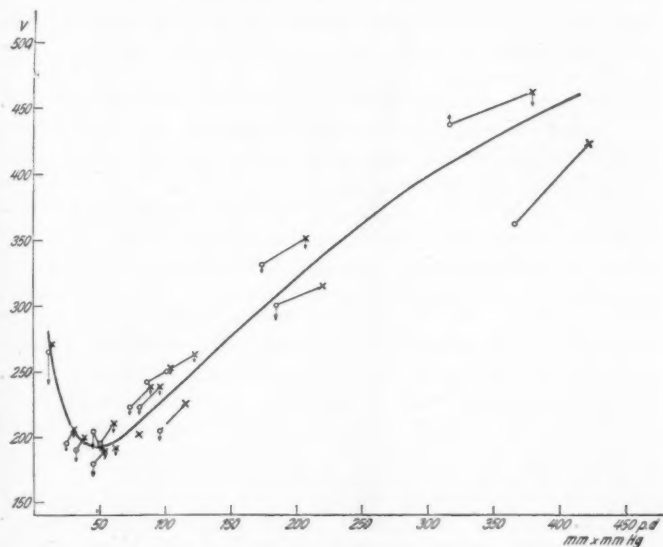


Fig. 5

solcher Einfluß wäre ja an sich denkbar, da sich auf dem Quarzringe leicht elektrische Ladungen ansammeln könnten, durch die eine wesentliche Fälschung der Resultate hervorgerufen würde.

Auffällig ist auch bei diesen Messungen die starke Streuung. Diese Unregelmäßigkeit kann zwei Ursachen haben. Die Polarisation deutet darauf hin, daß ganz kleine Unterschiede in der Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche einen großen Einfluß auf die gemessenen Werte des Funkenpotentials haben

können. Diesen Einfluß zeigt auch deutlich folgender Versuch: Bei einem Drucke von 9,6 mm Hg war das Funkenpotential in der Funkenstrecke mit Ring 190 Volt (nur in einer Richtung gemessen), in der ringlosen 180 Volt bei einer Richtung des Stromdurchganges und 172 Volt bei der entgegengesetzten. Jetzt wurde die Entladung eines kleinen Induktoriums etwa 10 Minuten durch die ringlose Funkenstrecke durchgelassen. In der Funkenstrecke mit Ring sank dadurch das Funkenpotential auf 185 Volt; diese Änderung muß auf eine Änderung des Gasinhaltes zurückgeführt werden, und zwar wahrscheinlich auf eine Verunreinigung durch abgegebene Gasreste aus den Elektroden. In der ringlosen Funkenstrecke dagegen stieg das Funkenpotential auf 204 bzw. 192 Volt.

Außer diesem Einfluß des Zustandes der Elektrodenoberfläche scheint aber auch noch der Zustand des Gases selbst einen starken Teil der Streuung zu verursachen. Verbindet man nämlich, wie in der Fig. 5, die gleichzeitig in den beiden Funkenstrecken gemessenen Werte miteinander, so zeigt sich, daß diese Verbindungslinien wenigstens annähernd parallel der mittleren Funkenpotentialkurve verlaufen. Das zeigt aber, daß wenigstens ein großer Teil der Abweichungen von der mittleren Funkenpotentialkurve auf eine Ursache zurückzuführen ist, die in beiden Funkenstrecken *gleichzeitig* wirkt. Diese Ursache muß wohl in der Natur des Gasinhaltes gesucht werden; sie durch eine in F_1 und F_2 gleichförmig vor sich gehende Veränderung der Beschaffenheit der Elektrodenoberflächen zu erklären, ist wohl zu unwahrscheinlich.

§ 7. Alle bei den letzten Versuchen gemessenen Funkenpotentialwerte liegen nun außerordentlich viel höher als die zuerst gemessenen. Obwohl dieser starke Anstieg des Funkenpotentials bei sehr guter Reinigung des Heliums inzwischen öfters beobachtet wurde (Taylor¹, Penning², Huxley³), Townsend und Mac Callum⁴) seien noch einige Versuche mitgeteilt, die ausgeführt wurden, um zu sehen, ob dieser Anstieg nicht durch irgendwelche Versuchsfehler vorgetäuscht wird.

1) J. Taylor, a. a. O.

2) F. M. Penning, a. a. O.

3) L. G. H. Huxley, Phil. Mag. 5. S. 721. 1928.

4) J. S. Townsend u. S. P. Mac Callum, Phil. Mag. 6. S. 857. 1928.

§ 7a. Bei einem Druck von 37,8 mm Hg wurde in der ringlosen Funkenstrecke ein Funkenpotential von 320 Volt gemessen (alles nur bei einer Richtung des Stromdurchgangs), dann wurden die Hähne H_6 und H_7 (Fig. 4) geschlossen, die flüssige Luft von den beiden Kohleröhren K_2 und K_3 entfernt und der zeitliche Verlauf des Funkenpotentials verfolgt. In Fig. 6 ist das so gemessene Funkenpotential in seiner Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Durch die Fortnahme der flüssigen Luft ändert sich nun der Druck im Versuchsraum. In einem Gase, in dem sich außer dem Druck nichts ändern würde, müßte man, da der ganze Versuch oberhalb des Minimum-

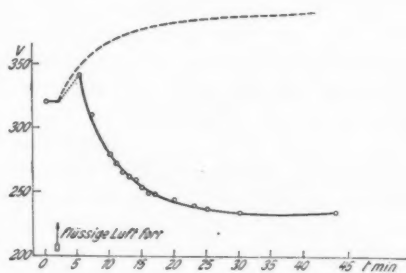


Fig. 6

potentials vorgenommen wurde, erwarten, daß das Funkenpotential zuerst schnell und dann langsamer zu einem stationären Endwert ansteigt. Die Meßpunkte sollten auf einer Kurve liegen, die den Charakter der in Fig. 6 gestrichelten Kurve hat. Tatsächlich liegt auch der erste zur Zeit $t = 5$ Min. gemessene Punkt höher, als der Ausgangswert. Dann jedoch fallen die Funkenpotentiale ständig, um etwa nach 30 Min. einen für längere Zeit konstanten Endwert anzunehmen. Dem durch die Drucksteigerung hervorgerufenen Anstieg überlagert sich also ein zweiter Effekt, der das Funkenpotential stark herabdrückt, und der nur auf der Wirkung der von der Kohle freigegebenen Verunreinigungen beruhen kann. Da zur Zeit $t = 5$ Min. der Druck jedenfalls nicht größer gewesen sein kann, als zur Zeit $t = 30$ Min., und da außerdem auch schon zur Zeit $t = 5$ Min. von den freiwerdenden Verunreinigungen etwas

zur Funkenstrecke hin diffundiert sein kann, so haben also die Fremdgase, die aus der Kohle in das Helium gelangten, eine Erniedrigung des Funkenpotentials bewirkt, die größer ist als die Differenz des höchsten und niedrigsten während des Versuchs gemessenen Wertes. Wie man aus der Fig. 6 abliest, beträgt diese Differenz 105 Volt, während das niedrigste Funkenpotential selbst 235 Volt betrug.

§ 7b. Ein weiterer Versuch zeigt wenigstens qualitativ die Änderungen des Funkenpotentials mit fortschreitender Reinigung des Heliums. In die Apparatur wurde Zimmerluft

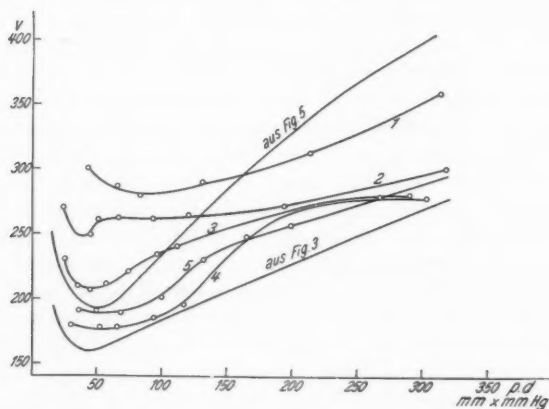


Fig. 7

bis zu einem Drucke von etwa 1,5 cm Hg eingefüllt und über Nacht stehengelassen. Zu diesem Luftquantum wurde nun der Heliumvorrat zugefüllt, wodurch der Gesamtdruck auf etwa 6 cm Hg stieg. Jetzt wurden einige Funkenpotentialwerte als Funktion des Druckes gemessen, das verunreinigte Helium nach R_2 zurückgepumpt und dann die Kohlerohre und die Funkenstrecken ausgeheizt. Ein Teil des Heliums wurde darauf in dem gekühlten Kohlerohr K_1 gereinigt und dann mit dem ungesäuberten Rest gemischt. Zum Ausgleich der auch bei ungekühlten Kohlerohren vor sich gehenden Adsorptionsvorgänge wurde die ganze Apparatur mit der Heliumfüllung über Nacht stehengelassen und dann wieder eine Funken-

potentialkurve aufgenommen (K_2 und K_3 wurden während dieses Versuches natürlich nicht gekühlt). Durch wiederholte Anwendung dieses Verfahrens wurden nacheinander die Kurven 1 bis 4 der Fig. 7 gefunden, welche einem zunehmenden Reinheitsgrad des Heliums entsprechen. Durch fortschreitende Reinigung des ganzen Heliumvorrates wurde dann zuerst die Kurve 5 und schließlich noch einige der schon in Fig. 5 dargestellten Werte gemessen. Die mittlere Kurve der Fig. 5 ist in Fig. 7 zum Vergleich nochmals eingezeichnet; außerdem ist auch die von Gill und Pidduck erhaltene Kurve eingetragen, die unseren Werten der Fig. 3 entspricht und die niedrigsten Funkenpotentialwerte vereinigt, die überhaupt gemessen wurden. Die merkwürdige Form einzelner Kurven der Fig. 7 dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß der Sauberkeitsgrad des Heliums während einer Meßreihe nicht konstant war. Die Fig. 7 lehrt also, daß bei zunehmender Reinheit des Heliums das Funkenpotential zuerst sinkt, um dann bei größter Reinheit wieder anzusteigen.

Besonders auffallend ist, daß bei dieser starken Änderung des Funkenpotentials der zum Minimumpotential gehörige Wert von $p \cdot d$ sich nicht merklich verschiebt, wobei allerdings die Genauigkeit durch die wenigen gemessenen Punkte und die Flachheit des Minimums nicht groß ist.

§ 8. Nachdem so qualitativ das Verhalten des Funkenpotentials des Heliums bei zunehmender Sauberkeit festgestellt war, sollten die endgültigen Messungen in möglichst reinem, neonfreiem Helium vorgenommen werden. Es stand vollkommen neonfreies Helium der I. G. Farbenindustrie (Fabrik Griesheim) zur Verfügung.¹⁾ Um Verschleppung von Neon aus dem bisher gebrauchten Helium zu verhindern, wurde die gesamte Apparatur vollkommen neu hergestellt und dabei gleichzeitig noch einige Verbesserungen angebracht.

Zunächst wurden sämtliche Leitungen aus sehr weiten Glasröhren angefertigt und auch entsprechend weit gebohrte Hähne benutzt, um das Auspumpen zu erleichtern. Der zwischen den Hähnen H_6 und H_7 (Fig. 4) befindliche Teil wurde wie folgt abgeändert (Fig. 8): Das Meßgefäß und die dasselbe gegen die übrige Apparatur abschließenden Kohleröhre K_3 und K_2

1) Für die Überlassung dieses Heliums sind wir Hrn. Dr. E. Buntz (Griesheim) zu größtem Dank verpflichtet.

wurden aus schwer schmelzbarem Glase (Siborglase) hergestellt, in das die Zuführungen zur Funkenstrecke mittels Wolframdrähten eingeschmolzen waren. An die übrige Apparatur wurde dieser Teil mit weißem Siegelack angekittet. Unmittelbar vor den Kittstellen befanden sich die beiden Hähne H_{14} und H_{15} und unmittelbar vor diesen die beiden Ausfrieraschen T_1 und T_2 . Diese Ausfrieraschen wurden ständig mit flüssiger Luft gekühlt, wenn die Hähne H_{14} und H_{15} geöffnet waren. Auf diese Weise wurde verhindert, daß Quecksilberdampf in den eigentlichen Meßraum gelangen konnte und so die Metallteile verseuchte.

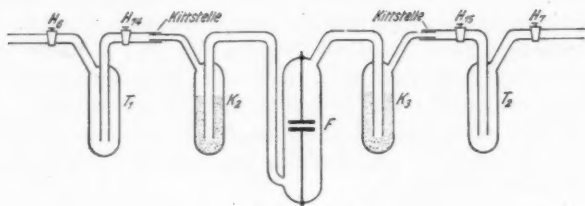


Fig. 8

Es wurden nacheinander in dieser Anordnung mehrere Funkenstrecken ausprobiert; die bei den endgültigen Messungen verwandten glichen den bisher benutzten völlig und enthielten auch den gleichen Quarzring. Die Elektroden der einen, zuerst benutzten Funkenstrecke bestanden aus Nickel, die der anderen aus Messing.

§ 9. Es war beabsichtigt, die Metallteile der Funkenstrecke durch Ausglühen mittels einer Hochfrequenzheizung zu reinigen; die dahinzielenden Versuche mißlangen aber. Die Metalle zerstäubten nämlich auch beim vorsichtigsten Glühen derartig, daß sich nach ganz kurzer Glühdauer auf dem Quarzring eine leitende Schicht niederschlug, die jedes weitere Arbeiten mit der Funkenstrecke unmöglich machte. Einige Messungen, die mit nur ganz kurz geglühten Elektroden, bei denen der Quarzring allerdings schon eine schwach leitende Schicht trug, gemacht wurden, zeigten aber, daß eine starke Änderung des Funkenpotentials durch die Heizung nicht mehr eintritt. Auch die geglühten Elektroden zeigten wie alle anderen eine starke Polarisation.

§ 10. Der Verlauf der Messungen war im ganzen der gleiche wie früher. Das Meßgefäß und die beiden Kohlerohre K_2 und K_3 (Fig. 8) wurden vor dem Versuch in einem großen Ofen gemeinsam bei etwa 450° ausgeheizt. Das Ausheizen von Meßgefäß und Kohlerohren in getrennten Öfen hatte sich als unzuverlässig erwiesen, da sich an den kalten Verbindungsstücken zwischen den Kohlerohren und dem Meßgefäß Verunreinigungen niederschlugen.

§ 11. Die mit dieser Anordnung gemessenen Werte sind in Fig. 9 und Fig. 10 und außerdem in der folgenden Tabelle dargestellt:

Tabelle

Nickelelektroden				Messingelektroden			
$p \cdot d$	V_1	V_2		$p \cdot d$	V_1	V_2	
25,1	250	280	a	24,1	284	299	e
28,9	239	260	b	27,5	270	288	f
35,8	238	254	c	28,8	267	286	g
38,8	226	242	b	31,5	258	264	e
44,2	238	250	c	38,9	252	260	f
45,1	226	240	b	43,3	246	250	e
55,0	234	247	b	50,5	250	260	f
61,6	239	254	c	53,7	251	262	g
65,4	239	252	a	53,7	250	253	g
67,7	240	250	b	95,1	280	288	f
75,0	248	262	c	97,9	280	282	e
83,4	250	265	b	106,2	296	304	g
90,1	257	272	b	124,3	308	310	d
99,5	272	286	c	137,0	322	330	g
104,7	287	290	c	142,5	323	332	g
130,5	297	310	b	169,4	340	340	e
151,9	310	328	a	180,5	358	362	f
170,7	330	342	b	230,1	387	389	e
172,9	330	345	b	246,0	416	425	g
173,9	329	343	b	327,5	448	450	e
201,0	375	384	c	330,1	492	500	f
251,2	375	393	a	342,0	442	487	d
304,1	460	480	a	393,5	508	510	e

V_1 und V_2 bezeichnen die Werte des Funkenpotentials bei den beiden Richtungen des Stromdurchganges. In jeder Reihe bedeutet V_1 immer die Richtung, bei der die einmal willkürlich herausgegriffene Elektrode Kathode war.

Die mit gleichen Buchstaben bezeichneten Werte sind am gleichen Tage gemessen.

Fig. 9 zeigt die mit der Nickelfunkenstrecke erhaltenen Meßpunkte, Fig. 10 nochmals die gleichen Meßpunkte und außerdem die mit der Messingfunkenstrecke gefundenen. Gut reproduzierbare Werte des Funkenpotentials wurden auch mit dieser Anordnung nicht erhalten. Das liegt ganz augenscheinlich daran, daß das Funkenpotential des Heliums durch letzte Spuren von Fremdgasbeimischungen außerordentlich stark beeinflußt wird. Die immer vorhandene Polarisation deutet

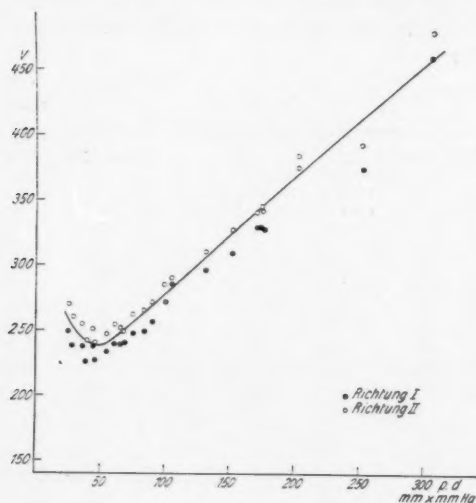


Fig. 9

auch darauf hin, daß die Elektrodenoberfläche von großem Einflusse ist. Durch diesen starken und vollkommen unkontrollierbaren Einfluß des Zustandes der Elektroden ist es außerordentlich unwahrscheinlich gemacht, daß ein Einfluß des Elektrodenmaterials sauber nachzuweisen ist. Die Tatsache, daß in unseren Versuchen die Funkenpotentialwerte, die mit Messingelektroden erhalten wurden, fast stets höher liegen, als die mit Nickel gefundenen, kann wohl bei der starken Polarisation, die jede der beiden Funkenstrecken zeigt, nicht sicher als ein Effekt des Elektrodenmaterials angesprochen werden.

Aus diesen Gründen wurde auch nicht versucht, den Einfluß des Elektrodenmaterials genauer zu untersuchen.

Besonders auffallend ist in den Figg. 9 und 10, daß einzelne Meßpunkte bei hohem Drucke noch stärker aus dem allgemeinen Verlauf der Kurve herausfallen, als es der Streuung der übrigen Werte entspricht. Das ist aus zwei Gründen nicht erstaunlich:

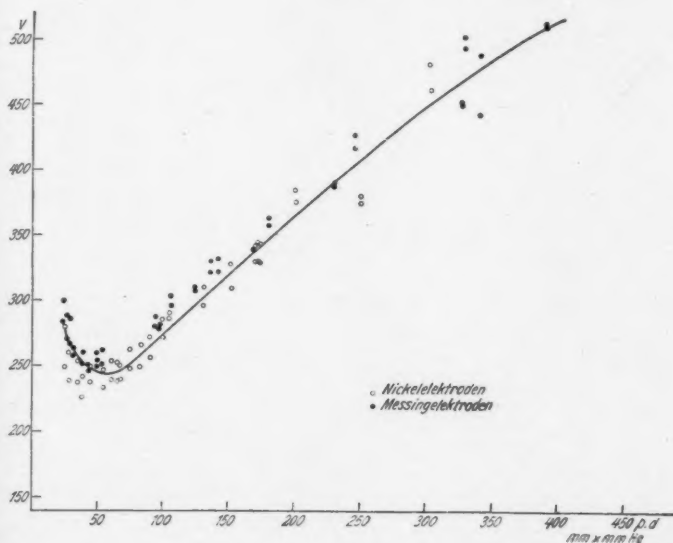


Fig. 10

einmal dürfte die Sauberkeit bei hohen Drucken etwas geringer sein als bei kleinen, zum anderen scheint auch der Einfluß des gleichen Prozentgehaltes eines Fremdgaszusatzes bei hohen Drucken ein größerer zu sein als bei kleinen. Das geht daraus hervor, daß die Funkenpotentialkurve des gut gereinigten Heliums bei höheren Drucken wesentlich steiler verläuft als die des nur mäßig gereinigten, wie es den Messungen der Fig. 9 zugrunde lag. Die Differenz der Funkenpotentialwerte des saubersten und des nur mäßig sauberen Heliums ist ja bei hohen Drucken bedeutend größer als bei kleinen. Die von

Penning¹⁾ gegebene Erklärung für das starke Anwachsen des Funkenpotentials von Helium und Neon bei guter Reinigung läßt ja auch ein solches Verhalten erwarten.

§ 12. Für den starken Anstieg des Funkenpotentials in Helium bei guter Reinigung sind in der letzten Zeit zwei Erklärungen gegeben worden: Die eine ist die schon erwähnte von Penning¹⁾, sie sieht das hohe Funkenpotential des gut gereinigten Heliums als eine Eigenschaft des Heliums an und erklärt die früher gemessenen niedrigeren Werte durch eine durch Fremdgase hervorgerufene Erniedrigung. Im reinen Helium soll sehr viel Energie für den Ionisationsprozeß dadurch verlorengehen, daß beim Stoß Heliumatome in einen metastabilen Anregungszustand gehoben werden. Diese angeregten Heliumatome verlieren ihre Energie beim Auftreffen auf die Gefäßwandungen, können sie aber nicht beim Stoß auf andere Heliumatome übertragen. Sind jedoch Fremdgase dem Helium beigemengt, so geschieht es relativ häufig, daß solche angeregten Heliumatome mit einem Fremdgasatom oder Molekül zusammenstoßen, dem sie ihre Energie übertragen können. Dabei wird wegen der Größe der metastabilen Anregungsenergie von 19,8 und 20,5 Volt in den weitaus meisten Fällen (wenn es sich nicht gerade um Neonatome als Fremdgas handelt) die Energie zur Ionisation des Fremdgasmoleküls ausreichen. Auf diese Weise wird auch bei nur kleinen Zusätzen von Fremdgasen sehr viel Energie für den Ionisationsprozeß gewonnen, die im reinen Helium verlorengeht.

Die andere Erklärung, die von Taylor²⁾ gegeben wurde, sieht die in Fig. 3 dargestellte Kurve als die eigentliche Funkenpotentialkurve des Heliums an. Den auch von ihm beobachteten Anstieg des Funkenpotentials bei dauernder Reinigung erklärt Taylor als einen Effekt der Elektroden. Durch die Gasreinigung sollen nämlich auch allmählich die Elektroden immer weiter entgast werden, wodurch die lichtelektrische Empfindlichkeit der Elektroden sinkt. Selbst wenn man nun nicht glaubt, daß die Auslösung der Elektronen aus der Kathode ein lichtelektrischer Vorgang ist, wie es Taylor annimmt, so scheint es doch plausibel, daß die Ausbeute Elektronen auslösender Stöße an einer Metalloberfläche mit deren licht-

1) F. M. Penning, a. a. O.

2) J. Taylor, a. a. O.

elektrischer Empfindlichkeit wenigstens qualitativ parallel geht. Auf diese Weise wäre also eine Erhöhung des Funkenpotentials wohl verständlich. Erscheint es nun aber schon wenig wahrscheinlich, daß in unserer Anordnung eine so weitgehende Entgasung der Elektrodenoberfläche erreicht war, wie es zur Erklärung der hohen Funkenpotentialwerte notwendig ist, so bleibt auch noch schwer verständlich, warum der Einfluß bei höheren Drucken ein größerer ist als bei kleinen. Bei einem Elektrodeneffekt sollte man doch wohl eher erwarten, daß der Einfluß mit steigendem Gasdruck immer kleiner wird.

Wenn auch aus unseren Versuchen keine eindeutige Entscheidung zwischen den beiden Auffassungen zu treffen ist, so erscheint doch die Penningsche Theorie als die weitaus wahrscheinlichere.

§ 13. Mit den von Townsend und Mac Callum¹⁾ vor kurzem veröffentlichten Funkenpotentialwerten, die nur einer vorläufigen Untersuchung entstammen, stimmen unsere Werte recht gut überein. Im allgemeinen liegen die Townsendschen Werte einige Volt tiefer als die unsrigen, jedoch nicht wesentlich außerhalb des Bereiches unserer Streuung. Aus den Townsendschen Angaben ist nicht ersichtlich, ob seine Werte nur einer Meßreihe entstammen, oder ob die veröffentlichte Kurve ausgeglichene Mittelwerte darstellt. Eine Polarisation konnte er schon darum nicht feststellen, weil seine Anordnung, die nicht eigentlich für die Messungen des Funkenpotentials eingerichtet war, die Beobachtung nur bei einer Stromrichtung gestattete.

§ 14. Nach kleinen Drucken zu wurden die Messungen durch einen sehr merkwürdigen Effekt begrenzt. War nämlich der Wert von $p \cdot d$ etwa die Hälfte von dem zum Minimumpotential gehörigen, so traten außerordentlich große Verzögerungszeiten auf, so daß beispielsweise auch nach Anlegen einer Spannung, die um 100 Volt größer war als ein unmittelbar vorher gemessener Funkenpotentialwert, während einiger Minuten kein Funkenübergang erfolgte. Es ist zu bemerken, daß bei diesen Versuchen, wie übrigens auch bei allen früheren, zur Verhinderung der Verzögerung ein Mesothorpräparat von 9 mg Radiumäquivalent unmittelbar neben dem Meßgefäß

1) J. S. Townsend u. S. P. Mac Callum, a. a. O.

angebracht war. Als Beispiel für das Auftreten dieses Effektes diene folgender Ausschnitt aus einem Meßprotokoll:

$$p = 3,4 \text{ mm Hg}, \quad p \cdot d = 18,7 \text{ mm Hg}.$$

Galvanometerausschlag¹⁾

Richtung I 432, 485, 440, 435, 430, 425, 435 > 500 mm

Richtung II 370, 370 etwa 5 mm

Richtung I 520, 420, 410 > 500 mm

Richtung II zeigt keine Verzögerung.

Bei noch kleineren Drucken verhalten sich beide Richtungen wie Richtung I unseres Beispiels. An eine Messung des Funkenpotentials ist unter solchen Bedingungen natürlich nicht mehr zu denken. Nach Beobachtungen von B. Frey²⁾ zeigen sich ähnliche Erscheinungen in extrem gut getrocknetem Stickstoff auch oberhalb des Minimumpotentials. Sollten beide Beobachtungen in Zusammenhang stehen, so wäre zu erwarten, daß bei noch besserer Reinigung auch im Helium dieser Effekt bei allen Drucken aufträte. Daß diese Erscheinung zunächst nur bei einer Richtung des Stromdurchganges durch die Funkenstrecke zu beobachten ist, zeigt, daß wohl die Elektroden eine wesentliche Rolle bei dem Vorgange spielen.

§ 15. K. Zuber³⁾ hat kürzlich eine explizite Formel für das Funkenpotential angegeben, die auf der etwas modifizierten Townsendschen Theorie beruht. Nach Zuber gilt:

$$\frac{p \cdot d}{v} \left(\frac{v}{p \cdot d} \right)_0 = 1 + \ln \frac{p \cdot d}{(p \cdot d)_0},$$

wobei der Index 0 die beim Minimum vorhandenen Werte bezeichnet. Diese Formel stellt im Bereich:

$$0,8 (p \cdot d)_0 < p \cdot d < 7 (p \cdot d)_0$$

das Funkenpotential von Stickstoff³⁾ und Wasserstoff⁴⁾ sehr gut dar. In Fig. 11 sind die mit der Messingfunkenstrecke erhaltenen Meßpunkte gemäß der Zuberschen Gleichung auf-

1) Große Galvanometerausschläge entsprechen noch Überspannungen im Moment des Funkendurchbruchs, also auch Verzögerungen.

2) B. Frey, Ann. d. Phys. **80**, S. 408. 1926.

3) K. Zuber, Naturwissenschaften **16**, S. 615. 1928 und Ztschr. f. Phys. **61**, S. 750. 1930.

4) Nach Versuchen von K. Zuber, die demnächst erscheinen.

getragen. Abszisse ist $p \cdot d$ in logarithmischer Skala, Ordinate $p \cdot d / v$. In dieser Darstellung sollte nach Zuber die Funkenpotentialkurve eine Gerade sein. Da es offenbar nicht möglich ist, durch die Punkte der Fig. 11 eine Gerade zu legen, lassen sich also die von uns gemessenen Werte nicht nach der Zuber'schen Formel darstellen. Dieses Verhalten kann möglicherweise so gedeutet werden, daß die Reinigung des Heliums doch

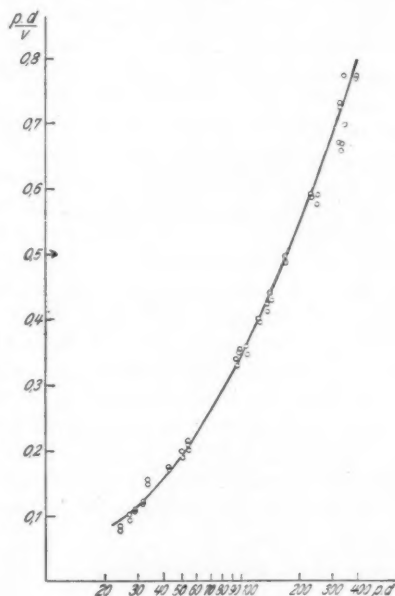


Fig. 11

noch nicht genügend weit getrieben ist, um einen Einfluß von Verunreinigungen im Sinne Pennings vollkommen auszuschließen.

§ 16. Zum Schlusse sei noch einmal auf das merkwürdige, in § 3 geschilderte Verhalten des Funkenesinsatzes zurückgekommen. Zunächst ist zu sagen, daß sich im weiteren Verlauf der Untersuchungen gezeigt hat, daß dieses sonderbare Verhalten nur bei Helium mit einem bestimmten Prozent-

gehalt Fremdgaszusatz eintritt. Bei den späteren Versuchen, bei denen Funkenpotentiale gemessen wurden, die weit oberhalb der in Fig. 3 dargestellten Werte lagen, ist das Aussehen der Galvanometerausschläge durchaus wieder das normale, wie man es von den sonstigen Funkenpotentialmessungen her gewohnt ist. Der in Fig. 6 dargestellte Versuch zeigt beispielsweise bei allen Werten, die in den ersten 15 Minuten gemessen wurden, einen scharfen Einsatz des Galvanometerausschlages, während bei den Messungen für $t > 15$ Minuten wieder der in § 3 geschilderte kriechende Einsatz erfolgte. Es scheinen so die in Fig. 3 dargestellten Funkenpotentialwerte, die ja fast identisch sind mit den von Gill und Pidduck gemessenen, durchaus einem ausgezeichneten Grade von Verunreinigungen zu entsprechen. Die durch Fig. 3 dargestellten Werte stellen wohl überhaupt die niedrigsten Funkenpotentialwerte dar, die in verunreinigtem Helium zu erhalten sind. Daß unsere Werte mit denen von Gill und Pidduck so gut übereinstimmen, weist darauf hin, daß *diese* Werte gegen kleine Veränderungen des Partialdruckes der Verunreinigung recht unempfindlich sind.

§ 17. Wenn auch im späteren Verlauf der Untersuchung eigentliche Messungen der Verzögerungszeit nicht wieder unternommen wurden, so geht doch aus einigen gelegentlichen Beobachtungen hervor, daß die Verzögerungszeit bei der Funkenentladung in sauberem Helium, wenigstens grob gesehen, keine starken Unterschiede von dem bei anderen Gasen bekannten Verhalten zeigt. Die einzige Ausnahme bilden die in § 14 besprochenen Erscheinungen bei niedrigen Drucken.

§ 18. Zusammenfassung

1. Es wurde das Funkenpotential in möglichst sauberem Helium untersucht.
2. Die Funkenpotentialkurve des sauberen Heliums wurde annähernd festgelegt. Es gelang jedoch nicht, die Funkenpotentialkurve des Heliums so gut reproduzierbar zu erhalten, wie die anderer Gase.
3. Es wurde bestätigt, daß die Funkenpotentialkurve des Heliums bei fortschreitender Reinigung zunächst fällt, und dann stark ansteigt.
4. Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß die Ursache für die schlechte Reproduzierbarkeit der Funken-

potentialkurve darin liegt, daß das Funkenpotential des Heliums gerade von den letzten Fremdgaspuren stark beeinflußt wird, und daß der Zustand der Elektroden einen großen Einfluß auf das Funkenpotential des Heliums hat.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Hrn. Prof. Dr. Edgar Meyer im Physikalischen Institut der Universität Zürich ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Dr. Edgar Meyer für sein stetes und förderndes Interesse auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Hrn. Dr. K. Zuber und Hrn. Dr. B. Frey habe ich für viele Anregungen zu danken.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 20. Juni 1930)

**Neue Untersuchungen
über die Auslöschung von Calciumphosphoren,
unter besonderer Berücksichtigung
der Mischphosphore**

Von Fritz Bandow

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg)

(Mit 4 Figuren)

1. Einleitung und Experimentelles

1. Die unmittelbare Anregung zu den vorliegenden Untersuchungen bildet der Befund Hrn. Mosers, daß von der selektiven, langwelligen Auslöschung der Erdalkali-Wismutphosphore das kürzerwellige η -Maximum in seiner spektralen Lage vom Gattungsatom des Phosphors abhängt.¹⁾ Es eröffnete sich hierdurch die Aussicht, einige Fragen, die zum Teil an frühere Untersuchungen des Verf.²⁾ sich knüpfen, von dieser Seite her in Angriff nehmen zu können. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden dann besonders die Calcium-Oxydsulfidmischphosphore eingehend behandelt. Die Oxyd- und Sulfidzentren zeigten in der Auslöschung gegenseitige Beeinflussung, was auf gemischten Zentrenbau hinweist. Die angewandten Untersuchungsmethoden und die benutzten Vorstellungen sind durchweg die von Hrn. Lenard in seinen grundlegenden Veröffentlichungen angegebenen (1909—1918).³⁾

2. Zur Herstellung der Phosphore standen ein elektrischer Röhrenofen mit Temperaturregler von Heraeus und ein Hempel-

1) H. Moser, Ann. d. Phys. **85**, S. 687. 1928.

2) F. Bandow, Ann. d. Phys. **87**, S. 469. 1928.

3) Besonders: P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht, I—IV. Heidelb. Akad. Abhandlg. 5. u. 7., 1917; 8 u. 11, 1918 (Verlag Winter). Zusammenfassende Darstellung im Handb. d. Experimentalphysik v. Wien-Harms-Lenz, **23**, I. u. II. Teil. 1928 (P. Lenard, Ferd. Schmidt, R. Tomaschek), bes. Kap. XI.

ofen zur Verfügung. Auch eine Anzahl der für die frühere Arbeit des Verf. hergestellten Phosphore wurde wieder verwandt.

Bei der Messung der spektralen Ausleuchtungs- und Tilgungsverteilung diente als Lichtquelle ein Nernstfaden und zur Zerlegung des Lichts ein großes Flintglasprisma. Die Brennweite der Linse vor und derjenigen hinter dem Prisma betrug 40 cm. In dem auf horizontalem, elektrisch heizbaren Halter entworfenen Spektrum war der Abstand des α - und des γ -Streifens in CaSb_2 von Mitte zu Mitte gerechnet, 5 mm, entsprechend 130μ ; Erregung mit Eisenlampe.

3. Die Lichtsummenmessungen erfolgten in dicker Schicht im Heiztrog oder in geschlammten dünnen Schichten¹⁾, deren Gewicht mit einer Torsionswaage von Hartmann und Braun bestimmt wurde. Zur Erregung diente eine Quecksilberlampe mit Quarzkondensor. In den Weg des erregenden Lichtes konnten Glasfilter eingeschaltet werden. Die Aufladung der lichtelektrischen Zelle wurde mittels Binantelektrometers gemessen.

Die Auslöschung geschah mit einer Dunkelkammerlampe (roter Normalkolben, hell; in geradsichtigem Spektralapparat gut sichtbar bis 622μ , schwach bis 609μ). Die Intensität wurde mit Thermosäule und Galvanometer auf die der Hefnerlampe bezogen.

2. Sulfidphosphore verschiedener Herstellungsart

4. Zunächst sollen die Versuche beschrieben werden, an CaSb_2 α -Phosphoren verschiedener Herstellungsart Unterschiede in der Auslöschung zu finden. Solche wurden in keiner der drei untersuchten Phosphorgruppen bemerkt und zwar weder in der spektralen Lage und in der Schärfe des Hervortretens der selektiven Tilgungsstellen noch bei den Auslöschungsbestimmungen aus Lichtsummenänderungen. Es wurden Phosphore mit und ohne Fluoridzusatz, mit verlangsamter Abkühlung und solche verschiedener Herstellungstemperatur ausgemessen.

5. Der Fluoridgehalt der Phosphore aus dem gewöhnlichen, noch stark sulfathaltigen Calciumsulfid (Herstellungsart nach Lenard und Klatt) hatte sich als sehr wesentlich für die Lichtsumme erwiesen.²⁾ Phosphore mit 0,029 g NaF auf

1) Nach dem Verfahren von Hrn. W. Hausser, vgl. Handb. S. 120.

2) F. Bandow, a. a. O.

1 g Grundmaterial hatten (bei Mitverwendung von Na_2SO_4 und $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ als Zusätzen) eine etwa 3 mal so große Lichtsumme als Phosphore ohne Fluoridgehalt; und zwar wirkten alle drei untersuchten Fluoride (CaF_2 , NaF , MgF_2) annähernd gleich günstig. Auf Grund der Vorstellung von Hrn. Tomaschek, daß sich immer die bei den gewählten Herstellungsbedingungen beständigste Verbindung des wirksamen Schwermetalles bevorzugt ausbildet und die Emission bestimmt¹⁾, war in Betracht zu ziehen, ob vielleicht das Wismut zu BiF_3 gebunden würde. Es erhob sich also die Frage: Ist das Fluor etwa Gattungs- oder Brückenatom?

Verfolgung dieser Frage durch Vergleich der absoluten Erregungsverteilungen würde vielleicht wenig Sicherheit geben können, da die von Hrn. Ferd. Schmidt aufgestellten Bandenarten bei Änderung des Gattungsatoms zum Teil kaum verschiedene Konstanten haben.²⁾

6. Aus diesem Grunde wurde die schon eingangs erwähnte Beobachtung von Hrn. Moser herangezogen. Das kürzerwellige Tilgungsmaximum — von Hrn. Lenard mit „y“ bezeichnet — hängt von dem Gattungsatom ab. Es verschiebt sich beim Übergang von O zu S um $80\ \mu$, von S zu Se um $60\ \mu$ nach längeren Wellen.³⁾

Bei den jetzigen Untersuchungen zeigten Phosphore mit und ohne Fluorid keinen Unterschied in der Lage der Tilgungsstellen (gemessen bei 0,1 n und 0,0125 n bei erhöhter Temperatur); eine Verschiebung um $15\ \mu$ wäre gut feststellbar gewesen. Es besteht daher kein Anlaß, das Fluor als Gattungsatom anzunehmen.

Der Vergleich der Auslöschung aus Lichtsummen geschah sowohl in dicker Schicht als auch in dünnen (0,01 mm). Der Unterschied erreicht nicht 10 v. H. (Über das Maß der Auslöschung siehe später, 23.)

7. Bei der Herstellung von Phosphoren *verlangsamter Abkühlungsgeschwindigkeit* (0,25 n. bis 0,8 n.; 0,027 g NaF/g) wurde die Temperatur des elektrischen Ofens allmählich vermindert durch Herunterstellen des Temperaturreglers in kleinen Stufen, beginnend 16 Min. nach Einführung des Tiegels (Anglüh-

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **84**. S. 1066. 1927.

2) F. Schmidt, Ann. d. Phys. **83**. S. 239. 1927.

3) H. Moser, a. a. O., S. 703.

und eigentliche Präparationszeit) von 900° C aus, fortgeführt z. B. 42 Min. lang bis 730° C; dann wurde der Heizstrom ganz ausgeschaltet, und erst nach einigen Stunden der Phosphor herausgenommen. Die Abkühlung des Ofens von 730° C bis 600° C dauert etwa 7 Min. (Die Temperaturmessungen mit Pt/PtJr-Thermoelement.) Die Abkühlungsdauer von 900°—600° wurde also in dem Beispielsfalle auf das 100fache der normalen erhöht, da diese mit 30 Sek. reichlich angesetzt ist.

Der Phosphor mit langsamer Abkühlung befindet sich längere Zeit auf hoher Temperatur. Deshalb wurde zum Vergleich auch ein Phosphor erhöhter Glühdauer (60 Min. einschließlich Anglühzeit) bei normaler Abkühlungsgeschwindigkeit hergestellt.

8. Die Lichtsumme dieser Phosphore ist in dem angewandten Abänderungsbereich nicht unerheblich von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig.¹⁾ Die Verminderung beträgt beim langsam abgekühlten Phosphor, verglichen mit dem normal hergestellten, im Mittel 45 v. H.; aber nur 20 v. H., wenn man sich auf den Phosphor erhöhter Glühdauer bezieht, wodurch Nebeneinflüsse berücksichtigt werden.

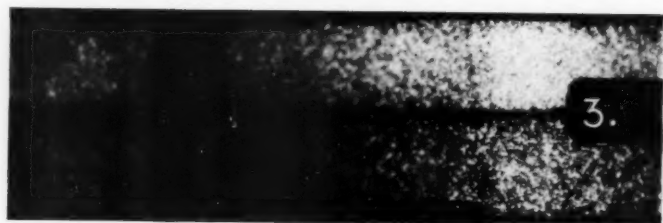
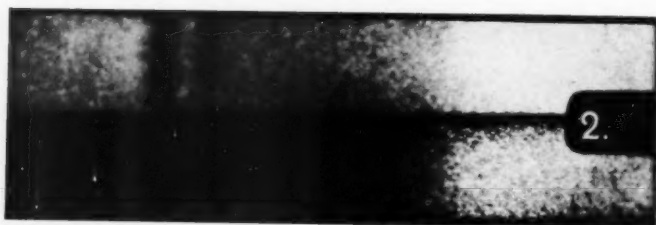
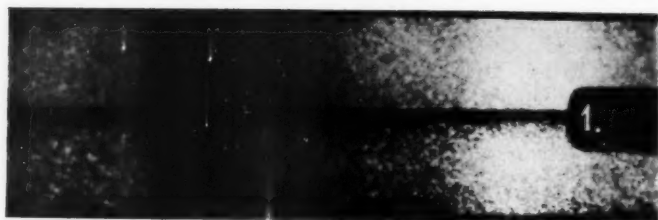
In den Auslöschungseigenschaften wurden Unterschiede nicht gefunden bis auf eine schwache Verbreiterung der Tilgungsstelle bei verlangsamer Abkühlung.

9. Von diesen Phosphoren wurde einigen photographische Aufnahmen hergestellt (auf Agfa-Andresapplatten). Der lichtstarke Apparat stand vertikal über dem heizbaren Halter. Er lieferte bei der gewählten Auszugslänge etwas vergrößerte Bilder (nicht ganz 1,3fach). Auf Glimmerstreifen lagen die zu vergleichenden Phosphore.

Der Versuchsgang für die beigelegten Aufnahmen (Positive) war der folgende:

1. und 2. unten langsam abgekühlter, oben normal gekühlter Phosphor; Roteinwirkung während der Erregung und noch 30 Sek. danach; dann 6 Sek. gewartet und darauf den Apparat 45 Sek. lang geöffnet. Dieses Verfahren für die Aufnahme 1 10mal wiederholt (Zimmertemperatur), 16mal bei Aufnahme 2 (erhöhte Temperatur). 3. und 4. oben der langsam gekühlte Phosphor, unten der mit normaler Abkühlung und verlängerter

1) In Übereinstimmung mit der bisherigen Erfahrung; vgl. Handb. S. 321.



Figg. 1-4

Glühzeit. 4. 11mal derselbe Versuchsgang wie bei 1. und 2.; bei 3. desgleichen, aber nur 15 Sek. Rotbelichtung nach Schluß der Erregung; beide Aufnahmen bei Zimmertemperatur.

Man erkennt — vom linken Ende der Figur her — das schwache Einsetzen von Auslöschung, dann die deutlichen Tilgungsmaxima, links x , rechts y ; dann das Gebiet recht starker Auslöschung im Sichtbaren (Energieabfall des einwirkenden Lichts beachten!); schließlich am Ende des sichtbaren Spektralgebietes eine Dauererregungsstelle (vgl. Fig. 1—4).¹⁾

10. Hr. A. Bühl, Freiburg, war so liebenswürdig, von den soeben besprochenen Phosphoren einige Kristallstrukturaufnahmen mit Hochfrequenzstrahlen herzustellen. Deutliche Unterschiede traten dabei nicht hervor. Die Ausbildung der Kleinkristalle wird offenbar durch die Änderung der Abkühlungsgeschwindigkeit in den gewählten Grenzen nicht beeinflußt. Zu sicheren Schlüssen wären aber eingehendere Versuche erforderlich.

11. Die Untersuchung der dritten Gruppe von Phosphoren knüpfte an die von Hrn. Tomaschek gemachte Entdeckung an, daß Samarium in Calciumsulfid zwei verschiedene Spektren aussendet, die durch *abgeänderte Herstellungstemperatur* der Phosphore rein zu erhalten sind.²⁾ Das bei den höher geglühten Phosphoren auftretende wurde mit h , das andere mit n bezeichnet. Als Ursache ist offenbar eine Modifikationsänderung des Grundmaterials anzunehmen. Kristallstrukturaufnahmen zeigten keine Unterschiede.³⁾

An einigen Phosphoren mit bis auf 600° C herabgesetzter Herstellungstemperatur (0,8 n., 0,027 g NaF/g) wurden Lichtsummen und Auslöschungseigenschaften untersucht. Die Glühdauer war bei den niedrigeren Temperaturen länger gewählt worden. Die Lichtsumme sank unterhalb 800° C stark ab, bei gleichzeitig abnehmender Sinterung des Phosphors; wird die Lichtsumme für den bei 800° C hergestellten Phosphor = 100 gesetzt, so beträgt sie bei 700° nur noch 70, bei 600° sogar nur noch 20; doch ließ sich hier durch mehrstündiges Glühen stärkeres Nachleuchten erzielen.

1) Untereinander sind die Aufnahmen wegen vorgenommener Veränderungen am Phosphorhalter nicht voll vergleichbar.

2) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 84. S. 360. 1927.

3) Diese Kenntnis verdanke ich einer freundlichen, persönlichen Mitteilung von Hrn. Tomaschek.

Die spektrale Lage der Tilgungsmaxima änderte sich nicht. Die Schärfe ihres Hervortretens ließ sich wegen der großen Intensitätsunterschiede der Phosphore nicht befriedigend vergleichen. Die Auslöschungsgröße (vgl. 23) war bei Phosphoren hoher und niedriger Glühtemperatur die gleiche.

12. Vor einigen Jahren hat Hr. Ferd. Schmidt die Dauererregungsverteilung von Phosphoren mit stark abgeänderter Glühtemperatur ausgemessen (an SrSCu) und bei allen die gleichen absoluten Wellenlängen erhalten.¹⁾ Entsprechende Messungen an CaSSm liegen offenbar noch nicht vor. Jedenfalls erweisen sich die durch die seltenen Erden hervorgerufenen Phosphoreszenzspektren als überlegenes, feines Hilfsmittel zur Erkennung kleiner Zustandsänderungen, wie es ja bei der weitgehenden Aufspaltung und der Schärfe der Linien zu erwarten ist.

13. Zusammenfassung von Abschnitt 2.

Die Gesamtheit der hier mitgeteilten Versuche zeigt, daß die Maxima der langwelligen Tilgung der $\text{CaSBi}\alpha$ -Phosphore kaum beeinflussbar sind durch mehrere Änderungen der Herstellungsbedingungen, die sich bei anderen Eigenschaften der Phosphore stark auswirken.

Für einen Übergang dieser selektiven Tilgungsverteilung in eine verwaschene, kontinuierliche — wie er gelegentlich erwähnt wird²⁾ — sind gesicherte Bedingungen noch nicht bekannt.

3. Calciumoxydsulfidmischphosphore, verglichen mit reinen Phosphoren

14. Die Grundvorstellungen der Phosphoreszenz wurden von den Hrn. Lenard und Klatt zunächst an reinen Phosphoren herausgearbeitet.³⁾ In den letzten Jahren wurden dann auch mehrfach Mischphosphore zur Untersuchung herangezogen.⁴⁾ Nachdem in der früheren Arbeit des Verf. einige Calciumoxydsulfidmischphosphore auf ihre Sulfidlichtsumme gemessen waren, wurden solche Phosphore jetzt einer sehr eingehenden Unter-

1) F. Schmidt, Ann. d. Phys. **83**, S. 228. 1927.

2) P. Lenard, a. a. O., III, S. 48; H. Moser, a. a. O., S. 688.

3) Vgl. besonders: P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. **15**, S. 225, 425, 633. 1904.

4) Über die Bezeichnungen vgl. F. Bandow, Ann. d. Phys. **87**, S. 470. 1928; über die damals gemessenen Mischphosphore S. 495.

suchung unterworfen. Dabei wurde nun auch die (eigentliche) Oxydlichtsumme miterfaßt.

a) Die Lichtsummen

15. Die Trennung der Emission von Oxyd und Sulfid gelingt durch Erregung mit verschiedenen Wellenlängengebieten. Bei Erregung mit der Quecksilberlampe durch Quarz hindurch erhält man die Gesamtlichtsumme, abgesehen natürlich von dem Fehlbetrag wegen Auslöschung durch das erregende Licht; bei Filterung durch Glas (6 mm) oder Violett-UV-Violettglas nur den Teil, bei dem die d -Stellen des Sulfids die Erregung vermitteln. Die Differenz beider Lichtsummen gibt uns den nur durch Quarz-UV-Violett erregbaren Oxydanteil. Reine Oxydphosphore ergaben durch Glas nur wenige Hundertteile ihrer sonstigen Lichtsumme; reine Sulfidphosphore waren durch Glas voll erregbar.

Die Belichtungszeit war so lang gewählt, daß ihre Verdoppelung auch bei Oxydphosphoren nur eine Lichtsummenzunahme um wenige Hundertteile bewirkte.

16. Zur Ermittlung des Abklingungsverlaufes wurde die Geschwindigkeit des Austreibens bei der Lichtsummenmessung nach Uhr und Webermeter geregelt. Die jeweils in einem Zeitabschnitt, z. B. in 1 Min., ausgetriebene Lichtsumme gibt uns dann den Beitrag einer Gruppe von Zentren, deren Dauern zwischen zwei bestimmten Grenzen liegen. Durch einige eigene Abklingungsmessungen konnte deren Größenordnung festgelegt werden, unter Mitheranziehung der Ergebnisse der Herren Lenard und Hausser und Kuppenheim.¹⁾

17. Tab. 1 gibt Lichtsummen und Abklingungsverlauf für eine Gruppe etwas übernormaler $\text{CaBi}\alpha$ -Phosphore; Fluoridgehalt: Beim Calciumfluorid 0,0275 g NaF/g; beim Oxyd das Doppelte, da das Oxyd weniger stark sintert. Glühtemperatur: 900° C. Das angegebene Oxydsulfidmischungsverhältnis bezieht sich auf die vor dem Glühen nach Gewicht zusammengegebenen Mengen. Die Oxydphosphore waren am Ende der 8. Heizminute noch nicht ganz ausgetrieben. Die 1. Heizminute beginnt 2 Min. nach Schluß der Erregung. Bei mehreren Phosphoren wurde

1) P. Lenard u. W. Hausser, Heidelb. Akad. Abhandl. 12, 1912; H. Kuppenheim, Ann. d. Phys. 70. S. 81. 1923. — Zusammengefaßt: Handb. Kap. III.

auch die von 30 Sek. bis 2 Min. abklingende Lichtsumme bestimmt (mit *a* bezeichnet) oder nach anderen Messungen ergänzt (eingeklammert).

Tabelle 1

Heizminute		<i>a</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	zus.
Phosphor	erregt durch										
CaS	Glas = Quarz	(450)	880	2550	400	105	25	(8)	0	0	4420
CaS : CaO 1 : 1	Glas	(30)	56	218	48	8	0	0	0	0	360
	Quarz	(30)	55	240	55	41	55	60	32	32	600
	Qu.-Gl.	0	0	22	7	33	55	60	32	32	240
CaS : CaO 1 : 4	Glas	25	67	170	7	20	9	4	0	0	300
	Quarz	25	70	210	140	230	175	155	40	35	1080
	Qu.-Gl.	0	3	40	133	210	166	151	40	35	780
CaO	Quarz	(0)	3	15	124	290	248	148	75	37	940
obere Grenze der zugehörigen Dauer		2 Min.	~10 Min.	~2 Tage	~100 Tage	viele Monate und Jahre					

Von den Zentren der 6. Heizminute waren nach 21 Tagen noch praktisch gar keine abgeklungen (gemessen an Oxyd).

Ein ähnlicher Calciumsulfidphosphor (0,8 n.) ergab eine um etwa die Hälfte höhere Lichtsumme als der in der Tabelle angeführte. Für einen weiteren (übernormalen) wurde sowohl die Umwandlung des $\text{CaO} + \text{S}$ in CaS , als auch die eigentliche Phosphorherstellung in Schwefelatmosphäre vorgenommen, wie sie Hr. Tomaschek zur Präparation von Zinksulfidphosphoren verwandte.¹⁾ Wie weit wirklich ein „Nur-Sulfidphosphor“²⁾ entstanden ist, wurde nicht nachgeprüft. Die Lichtsumme betrug $\frac{2}{3}$ derjenigen des in der Tabelle angeführten Phosphors; deutlich war die Ausbildung der ganz großen Zentren vermindert.

Vergleichsmessungen mit einem Filter, das vorzugsweise den Bereich um 435μ hindurchläßt, ergaben eine stärkere Verminderung des Oxydleuchtens, wohl infolge der weiteren

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **65**. S. 190. 1921. Handb. S. 385.

2) Vgl. hierzu F. Bandow, a. a. O., S. 470 u. 497.

Ausdehnung nach kürzeren Wellenlängen. Der Unterschied ist nicht so groß, daß er für die späteren Überlegungen in Betracht käme.

18. Man sieht, daß in dicker Schicht die $\text{Bi}\alpha$ -Lichtsumme im Oxydphosphor sehr viel kleiner ist als im Calciumsulfid. Ferner kommt sehr gut die bekannte hohe Temperaturlage der $\text{CaOBi}\alpha$ -Bande in dem vollständigen Fehlen der kürzerdauernden Zentren und dem starken Auftreten sehr langdauernder zum Ausdruck.

Die Gesamtlichtsumme der Mischphosphore ist ebenfalls sehr gering. In der Zentrenverteilung sind in einem ausgedehnten Bereich sowohl Sulfid- als auch Oxydzentren nebeneinander vertreten. Für die Anfangsbereiche, bei dem halb- und halb gemischten Phosphor z. B. bis zur 1. Heizminute, ist selbstverständlich Sulfidemission, für die ganz großen Dauern, von der 5. oder 6. Min. an, Oxydemission anzunehmen. In dem eigentlichen Mischbereich könnte die Oxydemission stärker beteiligt sein, als aus der Zentrenentrennung nach der Erregbarkeit hervorgeht (auch abgesehen davon, daß ein kleiner Hundertsatz der reinen Oxydzentren schon durch Glasultraviolett erregt werden kann). Denn möglicherweise sind hier Zentren mit $\text{BiO}\alpha$ -Emission, aber Sulfideregbarkeit ausgebildet: dies wurde bereits bei einer früheren Gelegenheit im Anschluß an Anschauungen von Hrn. Tomaschek erörtert.¹⁾ Bei $\text{Bi}\alpha$ ist ja die Farbe des Nachleuchtens der Oxyd- und Sulfidzentren nicht deutlich verschieden.

Wenn auch der Sulfidgehalt z. B. des Mischphosphors 1 : 1 durch Oxydation bei der Herstellung verringert sein könnte²⁾, so legen doch die bisherigen Versuche die Vermutung nahe, daß die Sulfidlichtsumme im Mischphosphor höheren Metallgehalts stärker vermindert wird, als der Sulfidabnahme entspricht. Für die Oxydlichtsumme scheint das Entsprechende nur in geringerem Maße zu gelten. Zu bedenken ist hierbei, daß das „Calciumsulfid“ eine große Menge CaSO_4 enthält, die bei diesen hohen Metallgehalten störend wirken kann.

19. Die Lichtsummenmessungen in dicken Schichten geben noch keinen unverfälschten Eindruck von der Zahl der aus-

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. S. 129. 1924. F. Bandow, a. a. O., S. 496.

2) Bei der Herstellung reiner Sulfidphosphore kann einer Oxydation durch Zugabe einer kleinen Menge Schwefel besser vorgebeugt werden.

gebildeten Zentren, denn die praktisch volldurchstrahlbare Schichtdicke — in dem von Hrn. Lenard eingeführten Sinne¹⁾ — ist verschieden bei Oxyd- und Sulfidphosphoren, ja sogar für die beiden Anteile im Mischphosphor. Es ist dabei die Verschiedenheit der bei der Erregung wirksamen Wellenlängen zu beachten.

Lichtsummenmessungen an dünnen, geschlammten Schichten zeigten, daß die volldurchstrahlbare Schicht für Sulfid etwa 4mal so dick ist als für Oxyd. Im Mischphosphor wirkt sich dies in einer Änderung des Verhältnisses der Sulfid- (Glas-) Lichtsumme zur Gesamt-(Quarz-)Lichtsumme aus. Dieses geht beim Mischungsverhältnis 1:1 von 1:1,65 bei dicker Schicht auf 1:3,5 bei 0,01 mm Schichtdicke (für die gegebenen Versuchsbedingungen).

20. Die vorstehenden Angaben über die Lichtsummen beziehen sich auf Phosphore etwa gleicher Herstellungsart (17). Sehr hoher Fluoridgehalt wurde wegen erhöhter Druckzerstörung und wegen der größeren Herstellungsschwierigkeiten bei den hier besprochenen Phosphoren nicht angewandt. Nach den früheren Untersuchungen des Verf. genügte die angewandte Fluoridmenge nicht zur Entwicklung der größtmöglichen Lichtsumme. Ferner ist es denkbar, daß sich durch die verschiedenen anwendbaren Änderungen der Herstellungsbedingungen das Lichtsummenverhältnis sowohl der reinen Sulfid- und Oxydphosphore untereinander, als auch dasjenige der beiden Anteile im Mischphosphor bei gleicher Zusammensetzung des Grundmaterials verändern läßt. Die besprochenen Ergebnisse haben also zunächst nur für die angewandte Herstellungsart quantitative Gültigkeit.

b) Die Auslöschung

21. Bei der Ausmessung der *selektiven Auslöschungsstellen* x und y wurde die von Hrn. Moser gefundene Verschiebung der kurzwelligen, mit y bezeichneten Resonanzstelle wieder beobachtet: im Oxydphosphor liegt sie bei kürzeren Wellenlängen als im Sulfid.²⁾ Auch das x -Maximum zeigte sich im Oxyd ein wenig in derselben Richtung verlagert; doch liegt die Größe der Verlagerung an der Grenze der Feststellbarkeit (auch mit Hrn. Mosers Messungen übereinstimmend).²⁾ Im

1) P. Lenard, Heidelb. Akad. Abhandl. 5, S. 32. 1912.

2) H. Moser, a. a. O., S. 703.

Mischphosphor traten im wesentlichen die reinen Verteilungen der beiden Bestandteile hervor, erst die des Sulfids, dann, bei stärkerem Austreiben, die des Oxydes, ganz entsprechend den Temperaturlagen. Kleine, an der Fehlergrenze liegende Annäherungen in den spektralen Lagen sind unmittelbar daraus verständlich, daß es im allgemeinen nicht gelingen wird, den einen Bestandteil ganz rein zur Wirkung gelangen zu lassen.

Um die dem Oxyd zugehörige Verteilung gut ausgebildet zu erhalten, wirkte das auslöschende Licht wegen der bei Zimmertemperatur sehr geringen Auslöschung der Oxydzentren¹⁾ bei erhöhter Temperatur ein ($> 120^\circ$).

22. Aus *Lichtsummenmessungen in dicken Schichten* wurde die Auslöschung für eine Reihe von Phosphoren bestimmt, und zwar getrennt für die einzelnen, durch die Abschnitte im Austreiben gesonderten Gruppen von Zentren. Stets wirkte das auslöschende Licht bei Zimmertemperatur (etwa 20°C). Seine Intensität betrug bei den meisten Versuchen 45 Meterhefter, annähernd senkrecht auf die Phosphoroberfläche auffallend.

23. Hr. Lenard hatte als Maß für die Tilgung definiert (bei einfachen Meßverhältnissen): $\mu = \frac{dL_\mu}{dt} \cdot \frac{1}{J \cdot L}^2$, wobei L_μ die getilgte, L die gesamte Lichtsumme und J die Intensität des wirksamen Lichtes bedeutet. Für solche Messungen, bei denen Ausleuchtung und Tilgung nicht getrennt werden, hat dann Hr. Moser ganz entsprechend festgelegt: $\sigma = \frac{dL_\sigma}{dt} \cdot \frac{1}{J \cdot L}^1$, wobei jetzt also L_σ die gesamte Lichtsummenabnahme, die die Rotbelichtung hervorruft, bedeutet. In diesem Maße, σ berechnet in cm^2/erg , sind die folgenden Ergebnisse angegeben.

Der Anteil der beiden in ihrem Wesen recht verschiedenen Auslöschungsvorgänge bleibt hierbei unbestimmt. Doch ist bei der gewählten Rotintensität nach früheren Messungen Hrn. Lenards ganz überwiegend Tilgung wirksam.³⁾ (Ersatz der bei der Erregung losgetrennten Elektronen ohne Lichtaussendung), wenigstens bei den kürzeren Zentrendauern der Sulfidphosphore bzw. dem Sulfidanteil der Mischphosphore. Bei den ganz großen, langdauernden Zentren wächst dann der Anteil der Ausleuchtung (Elektronenrückkehr mit Lichtaussendung).

1) H. Moser, a. a. O., S. 696 u. 698; diese Arbeit Tab. 2.

2) P. Lenard, Ausleuchtung und Tilgung III, S. 14.

3) P. Lenard, a. a. O., II., Tabelle VI.

24. Es werden stets Mittelwerte gegeben. Es handelt sich immer um untere Grenzwerte von σ , da die Zeit der Rotbelichtung so gewählt wurde, daß die Lichtsummen erheblich verschieden waren (Abnahme meist 20—40 v. H., erreicht z. B. in 15—90 Sek.). Die kleinen σ -Werte, bei denen selbst minutenlange Belichtung (bis 28 Min.) nur geringe Lichtsummenabnahme ergab, sind naturgemäß mit erheblicher Unsicherheit behaftet. Doch sind die den späteren Schlüssen zugrundeliegenden Unterschiede so groß, daß sie hiervon nicht betroffen werden.

Auf die Beeinflussung der Messungen in dicker Schicht durch innere Tilgung, gegenseitige Behinderung der Zentren in der Rotabsorption und ähnliche Fragen soll etwas später (29 ff.) eingegangen werden; zunächst seien einige Zahlenwerte verzeichnet.

Tabelle 2
In 10^{-9} cm²/erg

Heizminute		σ	1	2	3	4	5	6	zusammen
CaS		510	230	75	(45)				155
CaO : CaS 1 : 1	überw. Sulfid	(400)	170	85					120
	überw. Oxyd		125			11		4,5	7,5
CaO : CaS 4 : 1	überw. Sulfid	325	150	25					85
	überw. Oxyd				5			1,6	4,5
CaO					2	1,7		0,7	1,5

Der in der letzten Spalte angegebene Gesamtwert ist aus den Einzelwerten unter Berücksichtigung der Lichtsummenverteilung ermittelt.

25. Der Unterschied der Auslöschungsgrößen für Sulfidzentren mittlerer Dauer und Oxydzentren macht 2 Größenordnungen aus; für lang- und kurzdauernde Sulfidzentren eine Größenordnung.

In Mischphosphor (CaO : CaS = 1 : 1) ist die Sulfidauslöschung etwas vermindert; diejenige der Oxydzentren gegen-

über dem für den reinen Phosphor gültigen Wert auf das fünf-fache gesteigert. In dem Phosphor mit $\frac{4}{5}$ CaO-Gehalt findet sich eine weitere Verminderung des σ für die kürzeren Zentren-dauern; für die großen Zentren-dauern beträgt σ noch reichlich das Doppelte des zu Zentren gleicher Dauer im reinen Oxyd gehörigen Wertes.

Der Gang der Auslöschung mit der Zentren-dauer ist wegen des allmählichen Hinzutretens der Oxydzentren zum Sulfid in den Mischphosphoren ein viel stärkerer als in den reinen Phosphoren.

Der in Schwefelatmosphäre hergestellte Sulfidphosphor zeigte die gleiche Auslöschung wie die aus gewöhnlichem Calciumsulfid.

26. *Vergleich mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen.* Die ersten Tilgungsmessungen von Hrn. Lenard an $\text{CaSBi}\alpha^1$ ergaben $\mu = 350 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{erg}$ (bei 41,8 Meterhefner). Ferner hat Hr. Lenard sowohl den Gang der Tilgung als auch den der Ausleuchtung bei Veränderung der Rotintensität bestimmt. Es ergab sich dabei eine starke Abnahme beider Werte mit zunehmender Intensität, und somit auch mit zunehmender Zentren-dauer, da sich die Größenmischung der noch in Erregung befindlichen Zentren in diesem Sinne ändert. In den vorliegenden Versuchen ist diese während der Roteinwirkung (bei gleicher Belichtungszeit) stets dieselbe, und es wird dann durch Aufnahme der Zentrenverteilung der Restlichtsumme festgestellt, welcher Bruchteil der verschiedenen Gruppen ausgelöscht ist.

27. Hr. Moser²⁾ hat für $\text{CaSBi}\alpha$ gefunden: $\sigma = 710 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{erg}$ (41 Meterhefner), bei auffallend kurzer, mittlerer Dauer des verwandten Phosphors ($\delta = 0,5 \text{ Min.}$). Die bisherigen Messungen passen befriedigend zusammen, wenn man bedenkt, daß dabei nicht Licht gleicher spektraler Zusammensetzung zur Auslöschung verwandt wurde.

Bei Hrn. Moser findet sich auch die sehr geringe Auslöschung von $\text{CaOBi}\alpha$ angegeben. Einen Zahlenwert hat er nur für erhöhte Temperatur bestimmt: 200° C , $\sigma = 220 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{erg}$.

28. An Oxydzentren konnten einige Messungen der kurz-welligen Tilgung ausgeführt werden, indem nach Schluß der

1) P. Lenard, Ausleuchtung und Tilgung, Teil II.

2) H. Moser, a. a. O., S. 697.

Erregung zwischen Quarzkondensor und Quecksilberlampe ein Violett-Ultraviolettfilter und eine Glasplatte eingeschoben wurden. Dieser einfache Weg ist natürlich nur für die Zentren gangbar, die durch Glasultraviolett nicht nennenswert erregt werden.

Es ergab sich für Zentren der 5. und 6. Heizminute $\mu = 2500 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{erg}$ (Intensität 0,6 Meterhefner), übereinstimmend für reines Oxyd und für die Oxydzentren im Mischphosphor. Eine Beeinflussung durch das Sulfid ist hier auch ohne weiteres unwahrscheinlich, da Hrn. Rupp's Messungen an reinen Oxyd- und Sulfidphosphoren in diesem Spektralbereich verhältnismäßig wenig verschiedene Tilgungswerte ergeben hatten, wobei dieser Unterschied bei Bezugnahme auf gleiche Zentrendauer, vielleicht ganz verschwinden würde ($\text{CaOBi} \mu_{400 \mu\mu} = 9000 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{erg}$; $\text{CaSBi} \mu_{400 \mu\mu} = 15000 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{erg}$).¹⁾

29. Die Messungen in dicker Schicht müssen noch etwas näher betrachtet werden wegen der möglichen störenden Einflüsse. Z. B. können andere Banden, die etwa ausgebildet sind, Erregung und Auslöschung bewirken. Aber auch die verschieden schnell abklingenden Gruppen derselben Zentrenart können sich in der gleichen Weise beeinflussen. Doch kommen für das Hauptziel der vorliegenden Untersuchungen diese Umstände nur so weit in Betracht, als sie sich bei zwei zusammengehörigen Versuchen (Lichtsummenmessung ohne und mit Rotbelichtung nach Schluß der Erregung) ändern. Es ist da vor allem an den Einfluß zu denken, den der Fortfall der leichter auslöschbaren kurzdauernden Zentren auf die Lichtsumme der späteren ausübt. Dies bedeutet — soweit die getilgten Zentren in Betracht kommen — einerseits den Ausfall eines gewissen Betrages erregender Lichtenergie (außer für die Oxydzentren), andererseits aber auch eine Verminderung der Auslöschung: die beiden Einflüsse wirken sich entgegen. Vielleicht gleichen sie sich aus, oder sie sind an sich unerheblich. Jedenfalls wurden keine Anzeichen gefunden, daß Störungen aus diesen Ursachen oder durch fremde Banden nennenswert auftraten. Hierzu wurden Versuche mit abgeänderter Dauer der Rotbelichtung angestellt.

1) E. Rupp, Ann. d. Phys. 72. S. 81. 1923.

Daß die Schichtdicke keinen erheblichen Einfluß auf den Abklingungsverlauf hat, sowie daß Selbsterregung, Selbsttilgung und -Auslöschung keine Rolle spielen, findet sich bei den Herren Lenard und Hausser und bei Hrn. Stadler angegeben.¹⁾ Dagegen zeigt die von Hrn. Lenard gefundene Verminderung der $\text{CaSb}\beta$ -Lichtsumme durch das Licht der (stets sehr viel stärker vorhandenen) $\text{CaSb}\alpha$ -Bande den möglichen großen Einfluß verschiedener Banden aufeinander.²⁾

30. Von großer Bedeutung ist die *gegenseitige Behinderung der Zentren in der Absorption* des auslöschenden Lichtes.

Allerdings wirkt sich nach bisheriger Kenntnis die Beeinträchtigung der absorbierenden Querschnitte durch zu große Nähe der Zentren nicht aus, da offenbar alle überhaupt vorhandenen Zentren an der Energieheranziehung beteiligt sind, auch noch, wenn die betreffende Lichtwirkung bereits an ihnen vor sich gegangen ist: dies ist im Anschluß an verschiedene Auslöschungsmessungen von Hrn. Lenard erörtert worden.³⁾ In Übereinstimmung hiermit steht es, daß in den vorliegenden Untersuchungen bei an sich wohl gleichartigen, in der Lichtsumme aber verschieden ausgefallenen Phosphoren (z. B. bei verschieden schnell abgekühlten, bei den bei verschiedener Temperatur hergestellten oder bei dem in Schwefelatmosphäre geglühten Phosphor verglichen mit den gewöhnlichen) für gleiche Zentrenauern nahe gleiche Auslöschung sich fand, unabhängig von der Lichtsumme, also auch unabhängig von dem gegenseitigen Abstand benachbarter Zentren. Denn daß die an sich denkbaren Änderungen der Auslöschung die etwaige Behinderung der absorbierenden Querschnitte gerade ausgleichen würden, ist unwahrscheinlich. Auch an die Gleichheit der Auslöschung bei Phosphoren mit und ohne Fluoridzusatz (6) sei erinnert. Da sich hierbei eine Änderung der für je ein Wismutatombesitzenden Elektronenzahl als Ursache der verschiedenen Lichtsumme annehmen ließ⁴⁾, mußte sich beim Vergleich dieser Phosphore eine Beeinflussung der absorbierenden Querschnitte besonders stark geltend machen, da die erregten Systeme zum Teil sehr nahe beieinanderliegen.

1) Vgl. hierzu Handb. S. 145—147.

2) P. Lenard, a. a. O., Teil III, S. 37.

3) P. Lenard, Heidelb. Akad. Abhandl. 13, 1914; Handb. Kap. X, D, besonders S. 708—710.

4) F. Bandow, a. a. O.

31. Erwähnt sei bei dieser Gelegenheit folgendes: Falls — wie nach bisher Bekanntem anzunehmen — die für Erregung bzw. Tilgung maßgebenden Resonatoren erst mit dem Schwermetalleinbau in das Grundmaterial auftreten, müßten die besprochenen Vorgänge Unterschiede in der Absorption gleichartiger, aber ohne bzw. mit Metall hergestellter Präparate ergeben. Der wirkliche Phosphor müßte auch bei maximaler — d. h. völlig auslöschungsfrei gedachter — Erregung an der d -Stelle gegenüber dem metallfreien Material erhöhte Absorption zeigen; desgleichen an den selektiven Tilgungsstellen in ganz unerregtem Zustand. Da auch erregendes Licht stets auslöschende Wirkung hat, dürfte nur der letztgenannte Fall der Beobachtung in einfacher Weise zugänglich sein.¹⁾

32. Die gegenseitige Behinderung der Zentren kommt praktisch zur Geltung durch Vorwegnahme des wirksamen Lichtes seitens der kürzerdauernden, stärker absorbierenden Zentren. Beim Erregungsvorgang wurde diese Wirkung an Phosphoren mit mehreren verschieden schnell anklingenden Banden schon frühzeitig von den Herren Lenard und Klatt beobachtet.²⁾ Im Vorliegenden kommt sie an ein und derselben Bande, an $\text{CaSb}\alpha$, darin zum Ausdruck, daß die stärkere Auslöschbarkeit der kleineren Zentren eine Verminderung des Auslöschungswertes σ der größeren herbeiführt. Umgekehrt werden natürlich auch die großen Zentren den kleinen Licht wegnehmen, aber eben in verhältnismäßig geringerem Umfang.

Nur der erste Fall, die Verminderung des σ für große Zentren durch Anwesenheit der kleinen wurde durch besondere Messungen nachgewiesen: der σ -Wert für die langen Dauern steigt bei Ausschaltung der kurzdauernden Zentren, wie sie durch Vorheizen oder Vorabklingenlassen des Phosphors leicht erreichbar ist.

33. Es wurde z. B. folgender Versuch unternommen: Nach Schluß der Erregung 1 Min. lang heizen mit 1,5 Weber; dadurch werden die Zentren der ersten und ein großer Teil der zweiten Heizminute in der gewöhnlich angewandten Heizart ausgetrieben; dann warten bis zur Wiederabkühlung auf Zimmertemperatur; darauf Rotbelichtung; schließlich Austreiben der

1) Solche Messungen hat Hr. Prof. Ferd. Schmidt im hiesigen Institut in Arbeit, wie er mir freundlicherweise mitteilte.

2) Vgl. hierzu Handb. S. 768.

Restlichtsumme mit der gewöhnlichen Heizgeschwindigkeit unter Messung eines geeigneten Zentrenbereiches. Dies ergab z. B. für die dritte Heizminute eine Steigerung des σ -Wertes auf das Doppelte.

Der Gang der Auslöschung mit der Zentrendauer würde demnach erheblich geringer werden als in Tab. 2 (24) zum Ausdruck kommt, wenn man jeweils die Auslöschung bestimmt, die für die betreffende, für sich allein im erregten Zustand befindliche Zentrenart gültig ist.

34. Bei den Oxydzentren der Mischphosphore war eine derartige Erhöhung von σ bei Ausschalten der kleineren Zentren durch Vorwärmen nicht feststellbar. Dies ist leicht verständlich: die zur Erzielung gut meßbarer Lichtsummenvermindierungen angewandten Belichtungszeiten waren so groß, daß das meiste kurzdauernde Leuchten schon in ihrem Anfangsteil ausgelöscht wurde, so daß dann die Oxydzentren im wesentlichen ungestört waren. Hinzu kommt, daß die erregte Schicht für das Oxydleuchten erheblich dünner ist als für das Sulfid (19).

Bemerkt sei hier, daß im allgemeinen die Zeit zwischen Schluß der Erregung und Beginn der Rotbelichtung 10 Sek. betrug.

35. Weitere Versuche, die einen Einfluß des Erregungszustandes verschiedener Zentren aufeinander zeigen könnten, sind die folgenden:

Im Mischphosphor wird eine Gruppe Oxydzentren untersucht, wenn nach Schluß der Erregung gleichzeitig Glasultraviolett + Violett und Rot auf den Phosphor wirken. Es wird dabei die Mehrzahl der Sulfidzentren dauernd im erregten Zustand erhalten. Doch überwog bei den gegebenen Intensitätsverhältnissen die Auslöschung durch das kurzwellige Spektralgebiet so stark die Rotwirkung, daß eine einwandfreie Beantwortung der gestellten Frage nicht möglich war. Das liegt im Wesen der Sache, wie ein Vergleich der zugehörigen Zahlenwerte zeigt (24 und 28). Um die Wirkung der beiden Spektralgebiete einander anzugleichen, müßte man (bei festgehaltener Rotintensität) das Licht der Quecksilberlampe so weit schwächen, daß daneben das Abklingen des Phosphors wohl nicht zu vernachlässigen wäre.

Ähnlich ist folgender Versuch: Die Auslöschung des kurzdauernden Sulfidanteiles eines Mischphosphors wird einmal nach

Erregung durch Quarz hindurch, das andere Mal nach Erregung durch Glas gemessen; im ersten Fall sind die Oxydzentren mit-erregt, im zweiten nicht. Die Messungen zeigten, daß der Erregungszustand der Oxydzentren keinen merklichen Einfluß auf die Auslöschung der Sulfidzentren hat (durchgeführt an $\text{CaO}:\text{CaS}$ wie 4:1, also mit stark überwiegendem Oxydanteil, vgl. Tab. 1, 17).

36. Schließlich wurden an dicken Schichten noch Messungen gemacht, bei denen das auslöschende Rotlicht während der ganzen Erregungsdauer (von 8 Min.) auf den Phosphor einwirkte.

Dies ergab bei einem reinen Sulfidphosphor für die erste Heizminute eine Abnahme von etwa 10 v. H. gegenüber Erregung ohne Rotbeimischung. Im Oxydphosphor war eine solche kaum feststellbar, im Mittel 2 v. H.; in Mischphosphoren war sie deutlich vorhanden, auch für die Oxydanteile, und von ähnlicher Größe wie im Sulfidphosphor.

Bei diesen Versuchen ist zu bedenken, daß die Erregungsverhältnisse insofern geändert sind, als die Rotbelichtung, besonders bei den großen Zentren mit hoher Energieisolation, eine molekular-lokale Temperaturerhöhung bewirkt; das ist ja als Grundlage des Ausleuchtungsvorganges bekannt.¹⁾

37. Von den bei Messungen in dicker Phosphorschicht denkbaren Einflüssen, wie innere Erregung oder Auslöschung (29), wird man frei bei Verwendung dünner Schichten. Die Ergebnisse sind, soweit die Lichtsummen in Frage kommen, schon an früherer Stelle angegeben (19). Auslöschungsmessungen, die noch an 0,008 mm dicken Schichten vorgenommen wurden, zeigten, daß bei dieser Dicke die gegenseitige Behinderung der Zentren, wie sie in den Abschnitten 32—34 besprochen wurde, nicht ausgeschaltet ist. Am deutlichsten geht dies aus Messungen an einer Schicht eines Sulfidphosphors hervor, bei der sich für eine bestimmte Zentrengruppe die Rotwirkung durch Vorabklingenlassen der kleineren Zentren erheblich steigern ließ.

Es ist ja auch selbstverständlich, daß für die verhältnismäßig kurze Roteinwirkung, die nur einen Teil der Zentren erfaßt, eine viel dünnere Schicht zur Ausschaltung der Nebeneinflüsse erforderlich wäre, als für die langdauernde Erregung, die so weit fortgeführt werden kann, daß im wesentlichen alle

1) Vgl. hierüber Handb. Kap. XI, A.

Zentren der Schicht in einen bestimmten Endzustand gebracht werden.

38. Unterschiede in der Beständigkeit der Zentren gegen Zerstörung durch Druck und gegen Einwirkung von Wasser wurden für die beiden Anteile der Mischphosphore nicht gefunden. An reinen Phosphoren konnte der von Hrn. Stadler beobachtete Unterschied der Zentren verschiedener Dauer in der chemischen Beständigkeit¹⁾ nicht wiedergefunden werden. Offenbar sind diese Verhältnisse von der Beschaffenheit des Phosphors und der Art der Einwirkung in noch unbekannter Weise abhängig.

e) Unternormale Wismutphosphore

39. Bei unternormalen Phosphoren werden zunächst vorwiegend die größeren Zentren ausgebildet.²⁾ Es scheidet dadurch ohne weiteres die durch die Anwesenheit der kleineren bedingte Verminderung der Auslöschung aus.

Für einen 0,1 n-Sulfidphosphor ergab sich σ zu $750 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{erg}$ für die erste, zu $180 \cdot 10^{-9}$ für die 3. Heizminute, während die entsprechenden Werte für normale Phosphore $230 \cdot 10^{-9}$ und etwa $45 \cdot 10^{-9}$ waren (Tab. 2, 24).

Bei einem 0,005 n-Sulfidphosphor ergab sich noch für die 4. Heizminute, also für Zentren außerordentlich großer Dauer, σ zu $100 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{erg}$ und für den Mischphosphor mit 45 v. H. CaO im Grundmaterial³⁾ zu etwa $70 \cdot 10^{-9}$ für die 4. und 5. Heizminute zusammengekommen. Die in der früheren Untersuchung des Verf. vermutete Oxydlichtsumme war leicht nachweisbar: für den angegebenen Zentrenbereich war die durch Quarz hindurch erregte um die Hälfte größer als durch Glas. Die Auslöschungsgröße ergibt sich für diesen Oxydanteil zu etwa $35 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{erg}$.

40. Bei dem 0,005 n-CaSBiz-Phosphor fand sich die Lichtsumme der 4. Heizminute reichlich 2,5mal so groß als bei dem etwas übernormalen Phosphor der Tab. 1 und selbst unter Berücksichtigung des verschiedenen NaF-Gehaltes noch

1) R. Stadler, Ann. d. Phys. **80**. S. 774. 1926.

2) Vgl. Handb. S. 168.

3) Es ist hier von den bei Bandow, a. a. O., S. 496 mit Nr. 160 und 163 bezeichneten Phosphoren die Rede.

mehr als 2mal so groß.¹⁾ Da eine so starke Beeinflussung des Abklingungsverlaufes in dicker Schicht nach bisheriger Kenntnis nicht anzunehmen ist (vgl. 29), liegt hier offenbar ein Zeichen für die schon mehrfach beobachtete, zuletzt von Hrn. Ferd. Schmidt untersuchte Tatsache vor, daß der obere Momentanzustand bei Phosphoren mit höherem Metallgehalt schon bei tieferer Temperatur erreicht wird.²⁾ Bei höherem Metallgehalt sind also die ganz großen Zentren nicht nur im Verhältnis zur Gesamtlichtsumme, sondern auch absolut weniger vertreten, wohl weil bei größerer Metallkonzentration mehr als 1 Bi-Atom an 1 Zentrenmolekül angelagert wird.³⁾

d) Kupferphosphore

41. Es wurden einige Kupferphosphore, reine und Mischphosphore, hergestellt; aber nicht so eingehend untersucht wie die bisher besprochenen. Durchweg erwies sich die Auslöschung als größer; wie weit darin eine Besonderheit der Kupferphosphore zum Ausdruck kommt, wie weit nur die Bevorzugung der kleineren Zentren die Ursache ist, wurde nicht geprüft, da nur Mittelwerte für das ganze Nachleuchten bestimmt wurden.

Bei den Oxydphosphoren mit rotgelber γ -Bande ließ sich durch Violett-Ultraviolettglas ein Achtel der durch Quarz hindurch erzielbaren Lichtsumme erregen; die Auslöschung war sehr gering, von der Größenordnung $10 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{erg}$; bei einem Oxydphosphor mit blauer α -Bande zeigte sich stärkere Erregbarkeit durch Glasultraviolett; die Auslöschung war viel größer.

In Mischphosphoren mit hauptsächlich ausgebildeten $\text{CaSCu}\alpha$ - und $\text{CaOCu}\gamma$ -Banden war bei dem Verhältnis Oxyd: Sulfid = 3:1 die Auslöschung für den Sulfidanteil $300 \cdot 10^{-9}$; für den Oxydanteil $250 \cdot 10^{-9}$, also wenig verschieden; in halb und halb gemischtem Grundmaterial betrugen beide Werte etwa $320 \cdot 10^{-9}$. Im ersten Falle war die Lichtsumme durch VUV $\frac{3}{5}$ der Quarzlichtsumme; im zweitgenannten Phosphor

1) Die Lichtsumme wäre nämlich bei diesem Metallgehalt für Rückführung von $1\frac{1}{2} \text{ NaF}$ auf 1 NaF (welches der Fluoridgehalt der normalen Phosphore ist) um (höchstens) $\frac{1}{6}$ zu erniedrigen nach Kurve 7, S. 499, a. a. O.

2) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 4. S. 1136. 1930. Dort auch die früheren Beobachter angeführt.

3) R. Tomaschek, Marburger Sitzungsber. 63. Heft 4. S. 127.

waren beide gleich, und durch 6 mm Glas noch die Hälfte erregbar. Es tritt hier also ein Unterschied in der durch VUV-Glas bzw. durch Glas erzielbaren Lichtsumme auf; dem muß eine Abstufung in dem zur Erregung nötigen Wellenlängenbereich entsprechen.

Im reinen Sulfidphosphor stieg σ auf über $500 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{erg}$ für das Gesamtnachleuchten (von mehr als 2 Min. Dauer).

Die bei Wismut als wirksamem Metall gefundene Erhöhung der Auslöschung für das Oxydleuchten im Mischphosphor zeigt sich also bei den Kupferphosphoren wieder.

e) Einige Folgerungen

42. Bei einem Vergleich der Lichtsummen von $\text{CaSBi}\alpha$ - und $\text{CaOBi}\alpha$ -Phosphoren erhebt sich zunächst die Frage, ob in beiden Arten Grundmaterial dieselbe Aufspeicherung erzielbar ist. Diese Frage ist in erster Näherung zu bejahen, wenn man sich — wie selbstverständlich notwendig — auf genügend dünne, praktisch noch voll durchstrahlbare Schichten bezieht. Es ist dazu die frühere Beobachtung von Hrn. Rupp heranzuziehen, daß an Oxydphosphoren bei Zimmertemperatur mit Kathodenstrahlerregung eine etwa doppelt so große Lichtsumme zu erzielen ist als mit voller Quecksilberlampe¹⁾, während dies nach den Untersuchungen von Hrn. Stadler bei Sulfidphosphoren nicht der Fall ist.²⁾ Die Messungen an stark unternormalen Phosphoren bei denen ein erheblicher Verbrauch von Metall für ganz kleine Zentren ausscheidet, lassen eine Überlegenheit der Oxydzentren erkennen; denn die Oxydlichtsumme ist größer als der Verminderung der Sulfidlichtsumme entspricht.

Jedenfalls kann man aus der bisher vorliegenden Kenntnis folgern, daß Wismut in CaO und CaS bei etwa gleicher Herstellungsart eine ähnliche Lichtsumme ergibt, mit einer gewissen Überlegenheit des Oxyds. Es ist also in beiden Grundmaterialien die Anzahl der Elektronen, die bei voller Erregung für je ein Bi-Atom abgespalten und aufgespeichert werden, nicht sehr verschieden.

Bemerkt sei, daß der Metallgehalt, bis zu dem ein Ansteigen der Lichtsumme überhaupt stattfindet, bei $\text{CaOBi}\alpha$ noch un-

1) E. Rupp, Ann. d. Phys. 72. S. 103. 1923.

2) R. Stadler, Ann. d. Phys. 80. S. 741. 1926.

bekannt ist (bei CaSBi liegt er bei $0,11 \text{ n.} = 0,0000264 \text{ g Bi}$ in 1 g Phosphor)¹⁾; bei der quantitativen Verfolgung dieser Frage könnte vielleicht das Auftreten ultravioletter Banden Schwierigkeiten bereiten.²⁾

43. Die Beobachtungen an Mischphosphoren weisen auf die Ausbildung gemischt gebauter Zentren hin. Selbstverständlich werden sich auch „reine“ Zentren ausbilden, d. h. solche, bei denen Erregungs-, Emissions- und Aufspeicherungseigenschaften nur durch einen Bestandteil des Grundmaterials bestimmt sind. In diesen Zentren muß wenigstens die nähere Umgebung des wirksamen Schwermetallatoms einheitlich sein, also nur aus CaS oder nur aus CaO bestehen. Für den ganzen Zwischenbereich sind aber Zentren anzunehmen, die sowohl CaS als auch CaO enthalten. Dies ist vor allem aus der gefundenen Beeinflussung der Auslöschungsgröße zu schließen: auch diejenigen Zentren, die in ihrer Erregbarkeit (und Temperaturlage) Oxydeigenschaften zeigen, sind in der Auslöschung den Sulfidzentren angenähert. Es findet durch den Einbau von Calciumsulfid eine Art Sensibilisierung der „Oxyd“-Zentren für das rote und ultrarote Licht statt. Die eigentliche Energieaufnahme würde dabei durch das polarisierte Paar³⁾ erfolgen, die Energie dann auf das Sulfid übertragen werden und dort z. B. zur Loslösung von Elektronen führen, die den Erregungszustand rückgängig machen: so könnte man sich die Beeinflussung der Tilgung vorstellen, die ja von Hrn. Lenard als lichtelektrische Wirkung auf das Gattungsatom erkannt wurde. Für den Ausleuchtungsvorgang, der auf molekular-lokaler Temperaturerhöhung beruht, könnte das Sulfid die durch das polarisierte Paar ursprünglich aufgenommene Energie gewissermaßen speichern und eine stärkere Temperaturerhöhung vermitteln. Es wäre somit, wenn man wie bei der photographischen

1) P. Lenard, *Heidelb. Akad. Abhandl.* 5, 1912; P. Lenard u. W. Hausser, *Heidelb. Akad. Abhandl.* 12, 1912. — Für Phosphore mit und ohne NaF -Zusatz gemessen: F. Bandow, *a. a. O.*, S. 499.

2) In CaS untersucht von O. Schellenberg, *Ann. d. Phys.* 87. S. 677. 1928; doch war kein ins Gewicht fallender Metallverbrauch für die ultravioletten CaSBi -Banden feststellbar (F. Bandow, *a. a. O.*, S. 493 u. S. 499); im Oxyd treten sie nach noch unveröffentlichten Untersuchungen von Hrn. Schellenberg stärker hervor.

3) Für diese von Hrn. Lenard eingeführten Begriffe und Vorstellungen sei auch die 3. Anm. bei Abschnitt I verwiesen.

Sensibilisierung den absorbierenden Stoff als Sensibilisator bezeichnet, im vorliegenden Falle eigentlich das polarisierete Paar mit Oxyd der Sensibilisator für das benachbarte Sulfid, welches ohne die Nähe dieses erregten Systems für den Auslöschungsvorgang ausscheiden würde.

Wieweit die Absorption des Rotlichtes im Gesamtmaterial des Zentrums, also unabhängig vom erregten System, eine Rolle spielt, ist nach der bisherigen Kenntnis noch nicht beurteilbar.

Hinweise auf gemischten Zentrenaufbau wurden in den letzten Jahren mehrfach erhalten. Es kann hierzu auf eine bei früherer Gelegenheit gegebene Zusammenstellung verwiesen werden.¹⁾ Inzwischen ist auch eine weitere hierhergehörige Untersuchung erschienen.²⁾

44. Zusammenfassung von Abschnitt 3.

Für reine Sulfid- und Oxydphosphore sowie für Oxydsulfidmischphosphore werden Lichtsummen, Zentrenverteilung und Auslöschungsgröße untersucht. Diese ist im Mischphosphor bei Zentren, die nach der Erregbarkeit als Oxydzentren anzusprechen wären, erhöht, d. h. dem für Sulfidzentren gültigen Wert angenähert. Es liegt eine Art Sensibilisierung durch gemischten Zentrenbau vor. Die Beeinflussung der Auslöschung durch die gleichzeitig erregten Zentren verschiedener Dauer wird erörtert.

Hrn. Geheimrat Prof. Dr. P. Lenard danke ich bestens für die Gewährung der Mittel des Instituts und die stete Anteilnahme am Fortgang meiner Untersuchungen.

1) F. Bandow, a. a. O., S. 504.

2) E. Rumpf u. M. Travníček, Ann. d. Phys. 4. S. 725. 1930. — Über Untersuchungen an Mischkristallphosphoren vgl. z. B. R. Hilsch, Ztschr. f. Phys. 44. S. 860. 1927 und A. Smakula, Ztschr. f. Phys. 45. S. 1. 1927.

(Eingegangen 4. Juli 1930)

***Kristallstruktur, elektrische Leitfähigkeit,
Thermokräfte und Vergütungserscheinungen
des Systems AgPt
in Verbindung mit dem Zustandsdiagramm
Von C. H. Johansson und J. O. Linde***

(Mit 8 Figuren)

Einleitung

Die vorliegende Untersuchung über das System AgPt ist etwa gleichzeitig und nach denselben Methoden ausgeführt worden wie unsere kürzlich in diesen Annalen publizierte Arbeit über das System AuPt.¹⁾ Es ist an Legierungen, die in verschiedener Weise wärmebehandelt worden waren, sowohl der elektrische Widerstand als auch die Gitterstruktur bestimmt worden, und die Resultate der beiden Untersuchungen ist für die Bestimmung des Zustandsdiagramms in festem Zustande verwendet worden. Dabei sind die Verhältnisse bei niedrigen Temperaturen, wo die Neigung zu hochdisperser Ausscheidung (Vergütung) zusammen mit dem Auftreten neuer Phasen besondere Erscheinungen veranlaßt, ausführlich diskutiert worden. Dank dem großen Unterschied im Streuvermögen des Ag- und Pt-Atoms hat nämlich im AgPt-System die röntgenographische Untersuchung bei niedrigen Temperaturen mehr positive Resultate geben können als diejenige im AuPt-Systeme.

Die beiden Systeme scheinen trotz gewisser Ungleichheiten große Analogien zu besitzen, so daß für uns die gleichzeitige Untersuchung beider Systeme vorteilhaft gewesen ist. Auch dürfte dem Leser das Studium der jetzt vorliegenden zwei Auf-

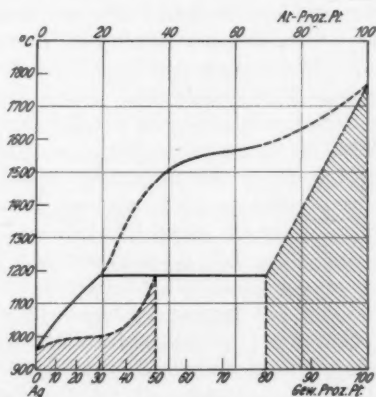
1) C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. [5] **5**, S. 762. 1930. Unten wird auf diese Arbeit durch (a. a. O.) hingewiesen.

sätze bedeutend erleichtert werden, wenn alle beide im Zusammenhang gelesen werden.

Außer den Widerstands- und Strukturbestimmungen sind an Legierungen mit definierter Wärmebehandlung die Peltierwärmern gemessen und daraus die Thermokräfte pro Grad bei Zimmertemperatur berechnet worden.

1. Frühere Untersuchungen

Die erste ausführlichere Untersuchung des Systems AgPt ist von Thompson und Miller¹⁾ ausgeführt worden. Sie



Das von Kurnakow und Nemilov vervollständigte
Zustandsdiagramm Doerincels

Fig. 1

verwendeten dabei die thermische und mikroskopische Analysenmethode. Nach denselben Methoden ist das System etwa gleichzeitig auch von Doerincel²⁾ untersucht worden, der auf Grund seiner Resultate ein Zustandsdiagramm für das Konzentrationsgebiet zwischen reinem Silber und etwa 70 Atomproz. Pt entworfen hat. Die Annahme Thompson und Millers, daß eine

1) J. F. Thompson u. E. H. Miller, Journ. Amer. Chem. Soc. 28. S. 1115. 1906.

2) F. Doerincel, Ztschr. anorg. Chem. 54. S. 341. 1907.

Verbindung Ag_2Pt vorhanden sei, wurde von Doerinckel nicht bestätigt. Gemäß seinem Zustandsdiagramm (Fig. 1) liegt im festen Zustande ein Mischkristallsystem ohne Verbindungen vor, mit einer Mischungslücke, deren eutektische Temperatur zwischen den Schmelzpunkten der beiden Komponenten bei etwa 1184°C gelegen ist und deren Grenzkonzentration an der Silberseite bei der eutektischen Temperatur etwa 84 Atomproz. Pt ist. An der Platinseite konnte Doerinckel aus seinen Bestimmungen die Grenzkonzentration nicht angeben.

Die Thermokräfte sind von Geibel¹⁾ im Konzentrationsgebiet 0—20 Atomproz. Pt zwischen 0 und 900°C gegen Platin bestimmt worden und an denselben Drähten sind die elektrischen und thermischen Leitvermögen von Schulze²⁾ gemessen worden.

Neulich haben Kurnakow und Nemilov³⁾ den elektrischen Widerstand und die Härte untersucht. Durch diese Messungen zusammen mit den Resultaten neuerer mikroskopischer Untersuchungen bestätigen sie im wesentlichen die Resultate Doerinckels. Sie berechnen die Grenzkonzentrationen bei der eutektischen Temperatur zu 36 Atomproz. Pt in Ag und zu etwa 30 Atomproz. Ag in Pt. Hinsichtlich dieser Bestimmungen ist jedoch zu bemerken, daß Kurnakow und Nemilov die fehlerhafte Annahme machen, daß die Grenzkonzentrationen in diesem Systeme von der Temperatur unabhängig sein sollten. Ihre Aussage über die Grenzkonzentrationen bei der eutektischen Temperatur kann deshalb kein großer Wert beigelegt werden. Was die von ihnen gegebene Widerstandskonzentrationskurve betrifft, ist u. a. zu bemerken, daß diese eine ganz unrichtige Vorstellung über die Widerstandserhöhung an der Platinseite gibt, aus Gründen, die sich aus unseren Messungen im folgenden ergeben werden.⁴⁾

1) W. Geibel, Ztschr. f. anorg. Chem. **70**, S. 240. 1911.

2) F. A. Schulze, Verh. d. D. Phys. Ges. **23**, S. 856. 1911.

3) N. S. Kurnakow u. W. A. Nemilov, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **168**, S. 339. 1928.

4) Nach der Erscheinung der oben zitierten Arbeit von Kurnakow und Nemilov wurde uns von der Firma W. C. Heraeus vorgeschlagen u. a. das System AgPt nochmals zu untersuchen, unter Verwendung der Methoden, die wir früher an den Systemen Au-Cu , PdCu und PtCu benutzt hatten (Ann. d. Phys. **78**, S. 439. 1925; **82**, S. 449. 1927). Unsererseits waren wir auch durch das Studium der genannten Arbeit dazu gekommen, daß die Verhältnisse möglicherweise komplizierter sein könnten als Kurnakow und Nemilov aus ihren Resultaten geschlossen hatten.

2. Herstellung und Wärmebehandlung der Proben

Es wurden uns von der Firma W. C. Heraeus in Hanau auch die Legierungen dieses Systems freundlichst zur Verfügung gestellt. Das Ausgangsmaterial war ihr reines Platin und Silber von der Frankfurter Scheideanstalt. Die Legierungen mit 10—45 Atomproz. Pt wurden als Drähte mit einem Durchmesser von 0,70 mm geliefert, während die Legierungen mit höheren Platingehalten, die bekanntlich wenig duktil sind, als Schmelzstücke mit einem Gewicht von etwa 40 g vorlagen. Die Gesamtzahl der Legierungen war, wie aus Tab. 1 zu sehen ist, achtzehn (die reinen Komponenten einberechnet). Infolge eines Mißverständnisses haben wir leider keine Legierung zwischen 30 und 45 Atomproz. Pt gehabt.

Bei den Versuchen, die platinreichen Legierungen zu Drähten zu verarbeiten, haben wir gefunden, daß sie im Gegensatz zu den Verhältnissen im Systeme AuPt durch Abschrecken aus der Schmelze verhältnismäßig gut duktil werden. Es ist aber kaum möglich, die Drähte, die aus solchen abgeschreckten Schmelzen hergestellt sind, zu homogenisieren. Wir haben daher versucht, durch Wärmebehandlung von homogenisierten Schmelzstücken eine solche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu erreichen, daß wenigstens die ganz kurzen Drähte, die wir nötig hatten, hergestellt werden konnten. In der Tat ist es uns in dieser Weise auch gelungen, aus sämtlichen vorhandenen Legierungen gezogene Drähte herzustellen. Die über die Duktilitätsverhältnisse gemachten Erfahrungen werden näher in Kap. 7 in Anschluß an das Zustandsdiagramm besprochen. Von jeder Konzentration haben wir mehrere Drähte hergestellt und gemessen.

Die Drähte wurden im allgemeinen bei bestimmten Temperaturen geglüht und durch Eintauchen in kaltes Wasser abgeschreckt. Bisweilen wurde die Temperatur langsam bis auf eine bestimmte Temperatur gesenkt, wonach die Legierungen abgeschreckt wurden. Bei sämtlichen Wärmebehandlungen steckten die Drähte in engen, unter Vakuum zugeschmolzenen Quarzröhrchen, um Zutritt von Sauerstoff und Verluste von Silber wegen der Sublimation zu vermeiden. Wenn möglich, wurden sämtliche Konzentrationen einer Reihe von Drähten gleichzeitig getempert. An den so getemperten und abgeschreckten Legierungen wurden im allgemeinen sowohl der

elektrische Widerstand als auch die Gitterstruktur bestimmt. Bei den Widerstandsmessungen war es notwendig, die Querschnitte nach jedem Tempern zu messen, indem die Zustandsänderungen mit beträchtlichen Änderungen derselben erfolgten.

3. Allgemeine Bemerkungen zu den Widerstandsmessungen und den röntgenographischen Gitterstrukturbestimmungen

Die Widerstands- und Röntgenanalyse ist für dieses System in derselben Weise wie für das AuPt-System (a. a. O.) ausgeführt worden. So sind die meisten Messungen bei Zimmertemperatur an den abgeschreckten Legierungen gemacht worden. Die Möglichkeit, aus solchen Messungen Schlüsse über den Gleichgewichtszustand bei der Abschrecktemperatur ziehen zu können, ist selbstverständlich davon abhängig, daß erstens die Glühzeiten genügend lang sind, so daß der Gleichgewichtszustand der fraglichen Temperatur erreicht worden ist, und daß zweitens dieser Zustand durch Abschrecken sich bis auf Zimmertemperatur unterkühlen läßt und dort unverändert bleibt.

Betreffend die erste Bedingung haben wir gefunden, daß besonders bei Temperaturen unter rund 750°C die endgültigen Gleichgewichtszustände nur schwierig erreicht werden können. Dies ist auch aus dem erhaltenen Zustandsdiagramme (vgl. später Fig. 8) zu verstehen. Innerhalb des Konzentrationsbereichs, in dem bei höheren Temperaturen ein Zweiphasengebiet vorhanden ist, treten nämlich bei niedrigen Temperaturen (unterhalb etwa 750°C) intermediäre Einphasengebiete mit geordneter Atomverteilung auf und die Bildung solcher homogener Phasen (die im festen Zustand bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen geschehen soll) aus zwei Phasen, deren Konzentrationen von der Endkonzentration sehr verschieden sind, muß lange Zeiten beanspruchen. Hierzu kommt, daß die Bildung bzw. Zerstörung dieser geordneten Phasen im vorliegenden Systeme von großen Volumenänderungen begleitet ist, so daß der Übergang wahrscheinlich mit einer bedeutenden Temperaturhysterese verbunden sein muß.¹⁾ Schließlich werden die Verhältnisse durch die hier vorhandene Neigung zu hochdisperser Ausscheidung noch mehr verwickelt, indem die Über-

1) G. Borelius, C. H. Johansson und J. O. Linde, Ann. d. Phys. **86**. S. 291. 1928.

sättigungsgrade der Legierungen auf die Gleichgewichtseinstellung Einfluß hat.

Betreffend die zweite Bedingung, also inwieweit es möglich ist, die Zustände durch Abschrecken bis auf Zimmertemperatur zu konservieren, scheinen besonders im mittleren Konzentrationsgebiet (50—70 Atomproz. Pt) und für die Zustände bei höheren Temperaturen Schwierigkeiten vorzuliegen. Es mag dies damit zusammenhängen, daß diese Legierungen auch bei den höchsten Glühtemperaturen ein feinkristallinisches Kristallitengefüge zeigen, was für das Einsetzen einer Abscheidung oder Umwandlung schon während des Abschreckens günstig sein muß (vgl. Kap. 4a). Eine Veränderung der unterkühlten Legierungen mit der Zeit bei Zimmertemperatur haben wir nicht wahrgenommen.

Es ist hinsichtlich der Methodik der röntgenographischen Untersuchungen zu dem, was in der Untersuchung über AuPt (a. a. O.) angeführt wurde, hinzuzufügen, daß für die Fokussierungsaufnahmen außer dünn ausgewalzten Blechen auch Pulver, das auf Papier in einer dünnen Schicht befestigt war, verwendet wurde. Die für die genauen Gitterkonstantenbestimmungen bedeutsame Fehlerquelle, daß Silber von den Oberflächen der Bleche in beträchtlichen Mengen fortsublimierte, könnte nämlich durch die Verwendung von Pulver, das in sehr dünnen evakuierten und zugeschmolzenen Quarzröhren geglüht wurde, am besten vermieden werden. Das Pulver wurde von den Schmelzstücken feinkörnig abgedreht und im Achatmörser sorgfältig zerrieben.

Bei der Diskussion der Widerstandsmessungen unten haben wir nicht die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit, sondern nur die des Widerstandes gezeichnet. Das Widerstandskonzentrationsdiagramm ist in der Tat übersichtlicher, indem das ganze System in einer Figur gezeichnet werden kann, ohne daß die Skala im mittleren Konzentrationsgebiet ungeeignet klein wird, wie es im Leitfähigkeits-Konzentrationsdiagramme der Fall ist. Der Umstand, daß ein Zweiphasengebiet nur im letzteren eine Gerade geben soll, steht dabei nicht entgegen, da auch die Widerstandskurven für die Feststellung eines solchen Gebietes gut verwendbar sind; denn bei den unten in Frage kommenden Fällen bekommt man, wenn im Leitfähigkeits-Konzentrationsdiagramme eine Gerade wirklich vorhanden ist, auch im Widerstandsdiagramme annähernd eine Gerade.

4. Die Resultate der Widerstandsmessungen und der Gitterstrukturbestimmungen

Die wesentlichsten Resultate der Widerstandsmessungen sind in Tab. 1 zusammengestellt und in Fig. 2 sind einige derselben als Isotherme im Widerstands-Konzentrationsdiagramme wiedergegeben. Die Resultate der Gitterkonstantenbestimmungen sind in Tab. 2 zusammengestellt und in Fig. 3 sind einige derselben im Konzentrationsdiagramme wiedergegeben. Außerdem sind in Figg. 4 und 5 einige der Debye- bzw. Fokussierungsaufnahmen reproduziert worden.

a) Hohe Temperaturen (oberhalb etwa 750° C)

Bei Temperaturen oberhalb etwa 750° C führen unsere Messungen in Übereinstimmung mit dem Zustandsdiagramme Doerinckels dazu, daß ein Mischkristallsystem mit begrenzter Löslichkeit, aber ohne Verbindungen, vorhanden ist.

Tabelle 1

Der elektrische Widerstand für verschiedene Abschrecktemperaturen

Legierungsreihe	1	2	2	3	3	3	3	3	4	4	4	4
Glühzeit in Stunden	50	72	40	60	100	182	55	240	60	90	174	48
Abschrecktemperatur	850	1150	1000	1100	960	900	700	500	770	650	560	475 bis 500
At.-Proz. Pt	$\rho_{18} \cdot 10^6 \text{ Ohm Cm}$											
0	1,592											
10	18,6								18,6	18,6	19,3	19,3
20	33,2				31,5	31,8	31,5		33,4	33,4	33,4	33,4
23	38,1				36,8	36,7	36,7		38,0	37,5	37,8	37,5
25	40,8				39,9	40,0	40,0		40,8	40,6	40,1	40,1
27	46,6				45,4	45,5	45,3		46,4	44,7	42,5	41,8
30	51,5				48,3	48,3	47,9		48,4	43,5	39,9	37,5
45		62,3	57,0	59,8	53,7	52,6	46,8	34,2				
50		59,6	53,5	57,7	52,3	50,5	31,1	21,6				
55		56,7	50,4	53,9	48,5	46,0	31,6	24,1				
60		54,0		49,6	44,5	42,2	28,8					
70		54,2	47,1	52,8	40,6	38,5	30,5	22,7				
75		51,2	45,5		40,1	39,3	33,2	19,0				
80		49,3	43,5		39,7	39,5	33,2	19,8				
85		45,7	40,5		34,7	34,2	27,0	19,3				
90		35,4	34,5			35,6	34,6					
90,5		32,7	35,0		32,1	31,1	29,3	20,8		19,6	19,6	17,6
100	10,58			11,2								

Tabelle 2

Gitterkonstanten verschiedener Anlaßtemperaturen in ÅE.

Mit Fokussierungskamera erhalten

At.-Proz. Pt	Nahe unterhalb Solidus bzw. eutekt. Temp.			980°C		750°C		Niedrige Temperaturen		
	°C	a_w'	a_w''	a_w'	a_w''	a_w'	a_w''	°C	a_w'	a_w''
0								200	4,079	—
10	750	4,050	—							
20	750	4,030	—			4,037	3,893			
23						4,030	3,898			
25	850	4,021	(3,90)			4,022	3,897			
30	850	4,013	(3,912)			4,010	—	400	4,018	(3,907)
45								400	4,020	3,922
50				4,004	3,929	4,004	3,927	400	4,027	3,921
55				3,997	3,915	4,002	3,922	400	4,023	3,921
60	1150	3,991	3,932	4,000	3,927	4,002	3,927	400	4,03	3,923
70								400	—	3,922
75						(—)	3,928	400	4,03	3,918
80 I	1150	3,933	—			(—)	3,919	400	4,03	3,918
80 II								580	—	3,89
85 I	1150	3,933	—	—	3,928			400	4,03	3,920
85 II								550	—	3,885
90,5	1150	3,924	—	—	3,925	—	3,923	400	—	3,92
100								200	3,914	—

Die Widerstandsmessungen allein führen nicht einwandfrei zu diesem Schluß, denn die erhaltenen Widerstandswerte liegen innerhalb des Zweiphasengebietes nicht gut auf einer Geraden (vgl. Fig. 2). Die Debyeaufnahmen der bei hohen Temperaturen geglühten Legierungen (Fig. 4) geben aber zwischen 40 und 80 Atomproz. Pt immer die Linien von zwei Phasen eben mit dem Intensitätsverhältnis, das man nach dem Zustandsdiagramme erwarten sollte. Die Abweichungen von den in Fig. 2 gestrichelten Geraden dürften deshalb gemäß der Diskussion im vorigen Kapitel auf Veränderungen während des Abschreckens zurückzuführen sein. In Übereinstimmung mit dieser Deutung sind die Linien in den Debyeaufnahmen der von hohen Temperaturen abgeschreckten feinkristallinen Legierungen im Konzentrationsgebiet 45—70 Atomproz. Pt ziemlich diffus. Wir haben versucht, durch Umschmelzen und sorgfältige Homogenisierung einige Zehner Grade unterhalb der eutektischen Temperatur, etwa bei 1150° C, und nachfolgendes möglichst effektives Abschrecken eine bessere Geradlinigkeit der Widerstandswerte für diese Temperatur zu bekommen. Es

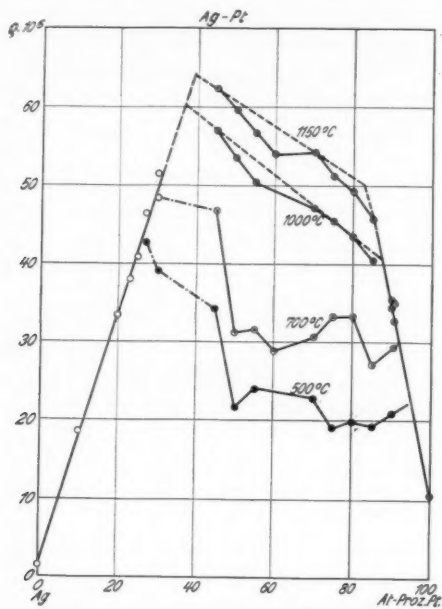
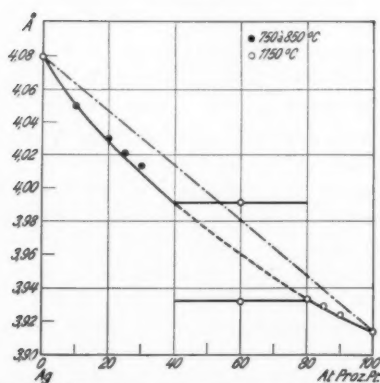


Fig. 2



Gitterkonstanten bei Temperaturen nahe unterhalb der eutekt. Temp. bzw. der Soliduskurve an der Silberseite

Fig. 3

gelang uns in dieser Weise bei 50, aber nicht bei 60 Atomproz. Pt erhöhte Widerstandswerte zu erreichen.

Betreffend die in Tab. 1 gegebenen Widerstandswerte für 960 und 900° C ist zu bemerken, daß (im Gegensatz zu dem in Kap. 2 beschriebenen Verfahren) die Legierungen nicht durch Eintauchen in kaltes Wasser abgeschreckt worden sind. Bei der Abkühlung wurden die Legierungen, die in engen zugeschmolzenen Quarzröhrchen steckten, nur aus dem Ofen herausgeholt und an der Luft gekühlt. Diese Widerstandsmessungen wurden nämlich ausgeführt, ehe es uns bewußt war, daß auch bei diesen verhältnismäßig niedrigen Temperaturen ein sehr effektives Abschrecken nötig ist, um die Erscheinungen, die bei niedrigen Temperaturen einsetzen, zu vermeiden. Wahrscheinlich wäre es möglich gewesen, für diese Temperaturen regelmäßigeren Kurven zu bekommen, wenn nur die Abkühlung bis auf Zimmertemperatur durch ein mehr effektives Abschrecken ausgeführt worden wäre.

b. Niedrige Temperaturen

Die Widerstandskonzentrationskurven für 700° C und niedrigere Temperaturen haben einen anderen Charakter als diejenigen für höhere Temperaturen. Dabei ist besonders der große, bei höheren Temperaturen nicht vorhandene Widerstandsunterschied der Legierungen mit 45 und 50 Atomproz. Pt auffallend. Die Erklärung zu diesem Abfall und zu dem unregelmäßigen Verlauf der Kurve zwischen 50 und 90 Atomproz. Pt ist nun, wie schon oben erwähnt wurde, daß bei niedrigen Temperaturen intermediäre Homogenitätsgebiete von Phasen mit regelmäßiger Verteilung der Atome auftreten. Für das Vorhandensein solcher Phasen geben die Röntgenaufnahmen direkte Beweise. Die Verhältnisse, sind dank dem großen Unterschied der Streuvermögen der Ag- und Pt-Atome, wodurch die Überstrukturlinien gut sichtbar werden, für die röntgenographische Verfolgung der Zustandsänderungen hier günstig. Jedoch liegen für eine genaue Bestimmung des Zustandsdiagrammes große Schwierigkeiten vor. Die Ursachen hiervon sind erster Hand die im Kap. 3 erörterten Schwierigkeiten, die endgültigen Gleichgewichtszustände zu erreichen. Dazu kommt die wohlbekannte Tatsache, daß, wenn eine disperse Ausscheidung bei niedrigen Temperaturen stattfindet, die dabei ausgeschiedene

Phase zu größeren Kristallbereichen zusammenwachsen muß, ehe sie in den Röntgenaufnahmen sichtbar werden kann. Dieses Zusammenwachsen kann sehr lange Zeiten beanspruchen. Wir geben unten einen Bericht darüber, was wir an solchen Phasen wahrgenommen haben, ohne die Existenzgebiete der verschiedenen Phasen genau angeben zu können.

Tabelle 3

Diese Tabelle zeigt die Übereinstimmung zwischen den aus einigen normalen Linien bzw. Überstrukturlinien berechneten Gitterkonstanten der geordneten Phase, die in Legierungen des Konzentrationsgebietes 45 bis 70 At.-Proz. Pt gefunden ist. Die fraglichen Legierungen sind bis 400°C getempert worden. (Fokussierungskamera. Eisenstrahlung.)

At.-Proz. Pt		45	50	70
(<i>h k l</i>)	$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{4}$	$a_w \cdot 10^8 \text{ Cm}$		
444	12	3,921	3,920	3,920
226	11	3,924	3,919	3,925
335	10,75	3,921	3,923	—
226 β	11	3,925	3,927	3,927
135	8,75	3,925	3,920	3,920
044	8	3,916	3,919	3,916

Die Indizes (*h k l*) beziehen sich auf das kubisch flächenzentrierte Gitter mit 32 Atomen in der Elementarzelle.

Legierungen zwischen 45 und 70 Atomproz. Pt geben beim Tempern bis etwa 400° C die Linien einer Phase mit kubisch flächenzentriertem Gitter und der Gitterkonstante $3,922 \pm 0,003 \text{ \AA}$ samt diffusen, im allgemeinen schwachen Linien, entsprechend einer Phase mit ebenso kubisch flächenzentriertem Gitter und der Gitterkonstante $4,027 \pm 0,004$ (bei 400° C). Daneben treten einige Extralinen auf, die unter Verdopplung der Elementardimensionen als Überstrukturlinien der erstgenannten Phase identifiziert worden sind (Tab. 3, Fig. 4: 5 c, Fig. 5: 3, 4 und 5 b). Sie zeigen also, daß in dieser Phase eine regelmäßige Verteilung der Silber- und Platinatome vorhanden ist. Die sichtbaren Überstrukturlinien stimmen mit den stärksten Linien einer geordneten Phase, die wir im Systeme Cu-Pt¹⁾ innerhalb des Konzentrationsgebietes bei 60—75 Atomproz. Pt

1) C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. 82, S. 449. 1927.

Ag-Pt



1.

1. 100 At-Proz. Pt



2.a)



b)



c)

2. 80 At-Proz. Pt: a) 1150° C; b) 900° C; c) 1100 → 400° C



3.

3. 75 At-Proz. Pt 1100° C



4.

4. 60 At-Proz. Pt 650° C



5.a)



b)



c)

5. 55 At-Proz. Pt: a) 1150° C; b) 900° C; c) 1100 → 400° C

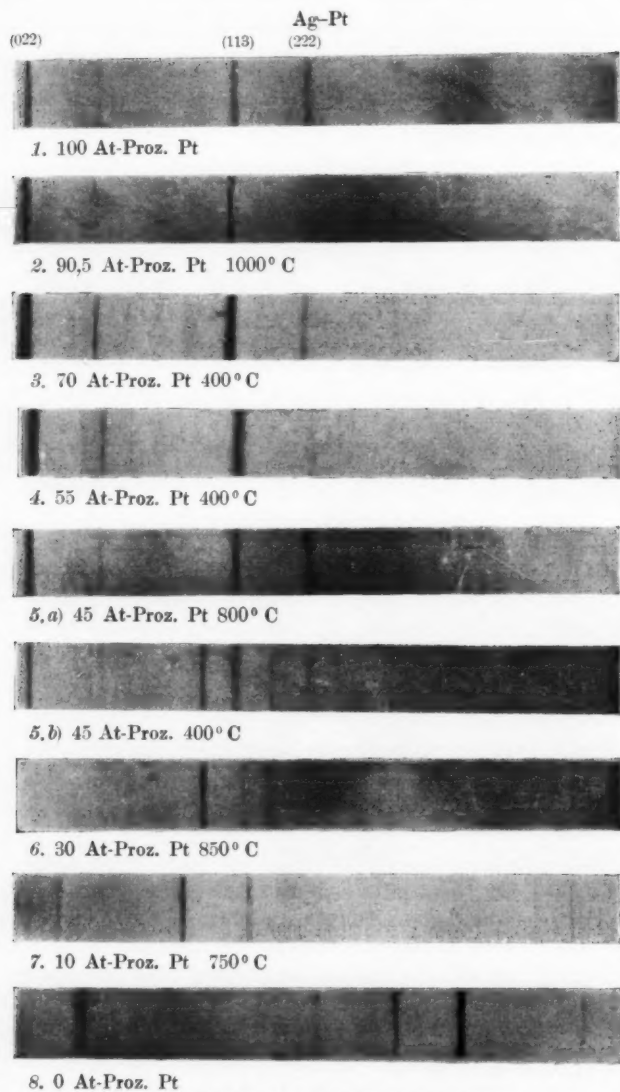


6.

6. 27 At-Proz. Pt 850° C

Röntgenaufnahme mit Debye-kamera

Fig. 4



Röntgenaufnahmen mit Fokussierungskamera

Fig. 5

gefunden haben und dessen Verteilung die Formel CuPt entspricht. Wegen dieses Umstandes und noch mehr wegen des gefundenen Aussehens des Widerstands-Konzentrationsdiagramms halten wir es für wahrscheinlich, daß die Atomverteilung dieser Phase bei idealer Ordnung der Formel AgPt entspricht, obschon nicht alle Überstrukturlinien dieser Struktur beobachtet worden sind. Wir wollen diese Phase als β -Phase bezeichnen.

In den Legierungen des Konzentrationsgebiets um etwa 80 Atomproz. Pt haben wir auch Extralinien gefunden. Nach einem Tempern von 1100—440° C hinunter erhielten wir für die Legierungen mit 75, 80 und 85 Atomproz. Pt einphasige Aufnahmen eines kubisch flächenzentrierten Gitters und einige Extralinien, die unter Verdoppelung der Elementardimensionen als Überstrukturlinien dieser Phase indiziert werden konnten (Fig. 4:2c). Die sichtbaren Überstrukturlinien dieser Aufnahmen entsprechen aber nicht den stärksten Überstrukturlinien der Legierungen zwischen 45 und 70 Atomproz. Pt, weshalb es nicht ausgeschlossen ist, daß hier eine andere Phase vorliegt, trotzdem die Gitterkonstante dieser Phase innerhalb der Fehlergrenzen denselben Wert $3,925 \pm 0,01 \text{ \AA}$ hat, wie die bei Konzentrationen zwischen 45 und 70 Atomproz. Pt beobachtete β -Phase. Wir nennen diese neue Phase bis auf weiteres γ' . Ihr elektrischer Widerstand war $\rho_{18} = 25,7 \cdot 10^{-6} \text{ Ohmcm}$ bei 80 Atomproz. Pt.

Es ist durch Widerstandsmessung unter Temperaturgang versucht worden, den Umwandlungsverlauf der 80prozentigen Legierung zu verfolgen. Dabei wurde die Meßmethode, die wir in einer zusammen mit Borelius¹⁾ ausgeführten Arbeit über die Systeme AuCu und PdCu verwendet haben, benutzt. Die in dieser Weise erhaltenen Resultate sind nicht besonders durchsichtig, sie zeigen aber deutlich, daß eine Umwandlung bei 590° C einsetzt (Fig. 6). Nachher wurde dieselbe Legierung röntgenographisch aufgenommen. Sie war nach wie vor einphasig mit einem kubisch flächenzentrierten Gitter, zeigte aber nun ganz neue Extralinien, die als Überstrukturlinien der einfachen Elementarwürfel indiziert werden konnten. Gemäß Tab. 4 dürfte diese Phase mit den geordneten Phasen AuCu₃,

1) G. Borelius, C. H. Johansson u. J. O. Linde, a. a. O.

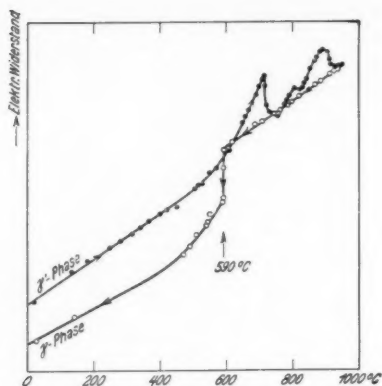


Fig. 6

Tabelle 4

Über- struktur	Ag-Pt 80 At-Proz. Pt γ -Phase	Kubisch flächen- zentriertes Gitter		s_{korr} cm	$\sin \alpha$ (korr)	$\frac{\sin \alpha}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$	
		K_α hkl	K_β hkl			K_α	K_β
123		004	—	7,25	0,993	0,248 _s	—
		—	—	5,95	0,828	0,248 _s	—
		—	004	5,58	0,899	—	0,225
023		—	—	5,52	0,893	0,248	—
		222	—	5,17	0,860	0,248 _s	—
113		—	4,84	0,824	0,249	—	
013		—	222	4,50	0,782	0,247	0,226
		—	113	4,21	0,745	0,248 _s	0,225
003		022	—	3,90	0,703	0,249	—
		—	022	3,45	0,636	—	0,225
112		—	—	3,25	0,604	0,247	—
		—	—	2,94	0,553	0,247 _s	—
012		002	—	2,61	0,497	0,248 _s	—
		—	002	2,33	0,449	—	0,224 _s
011		111	—	2,23	0,431	0,249	—
		—	111	2,01	0,391	—	0,226
001		—	—	1,81	0,353	0,249 _s	—
		—	—	1,25	0,247	0,247	—

PdCu_3 und PtCu_3 analog sein, in welchem Falle ihre Verteilung der Formel AgPt_3 entspricht. Der elektrische Widerstand war $\varrho_{18} = 23,0 \cdot 10^{-6}$ Ohmcm. Ähnliche Versuche mit einer Legierung mit 85 Atomproz. Pt gaben dieselben Überstrukturlinien nach einer Umwandlung bei 550°C . Der elektrische Widerstand war hier $\varrho_{18} = 23,6 \cdot 10^{-6}$ Ohmcm. Die Gitterkonstante war in beiden Fällen bemerkenswert klein. Für die Legierung mit 85 Proz. wurde sie mit Fokussierungskamera zu $3,885 \pm 0,003 \text{ \AA}$ bestimmt. Sie ist bedeutend kleiner als diejenige des reinen Platins. Hier ist (wie in den Legierungen um 50 Atomproz. Pt) also der Übergang in den geordneten Zustand mit einer beträchtlichen Volumenkontraktion verbunden. Wir bezeichnen diese Phase als γ -Phase. Es soll bemerkt werden, daß es mit gewissen Schwierigkeiten verbunden ist, die γ -Phase zu bekommen. Bei dem Versuch mit der 80 Atomproz. Pt gemäß Fig. 6 wurde, wie schon erwähnt worden ist, von einer Legierung mit der γ' -Phase ausgegangen, wobei die Temperatur bis etwa 950° erhöht und dann langsam gesenkt wurde. Es war dabei möglich, die Umwandlung genau zu verfolgen und deshalb die Temperatur in dem günstigsten Temperaturintervall sehr langsam zu senken. Bei dem entsprechenden Versuche mit der 85 Atomproz.-Legierung wurde von einer direkt aus der Schmelze erhaltenen Legierung ausgegangen, die einem mehrfachen Temperaturwechsel zwischen etwa 700 und 900°C ausgesetzt und zuletzt langsam auf etwa 400°C abgekühlt wurde, wobei die γ -Phase erhalten wurde. Dagegen ist es uns nicht gelungen, durch nur einmaliges Senken der Temperatur von 700 auf 400°C von anderen Probestücken derselben Konzentration diese Phase mit Sicherheit wiederzufinden. Wir können aus unseren Messungen nicht angeben, welche Faktoren für die Ausbildung der γ -Phase maßgebend sind, es scheint uns aber wahrscheinlich, daß sie sich am besten über die γ' -Phase ausbildet.

Nach einem längeren Tempern bis 650°C hinunter wurden bei 55 und 60 Atomproz. Pt kompliziertere Diagramme erhalten (Fig. 4: 4). Die neue Phase, die dort zum Vorschein kommt, scheint sich vornehmlich an den Oberflächen der Proben ausgebildet zu haben, was nach Entfernen der Oberflächenschicht konstatiert wurde. Die Auswertung dieser Diagramme haben wir nicht näher verfolgt.

Wenn man Legierungen, bei denen sich eine geordnete Phase ausgebildet hat, nachher bei Temperaturen oberhalb etwa 750° C glüht und dann abschreckt, so verschwinden die Überstrukturlinien und die elektrischen Widerstände zeigen die Vergrößerung, die man gemäß der Widerstandskurve (Fig. 2) und dem Zustandsdiagramm erwarten soll. Es treten jedoch im allgemeinen nach einem solchen Glühen Anomalien in den Röntgenintensitäten der zweiphasigen Legierungen auf, indem die silberreiche Phase eine bedeutend geringere Intensität gegenüber der platinreichen Phase aufweist, als man aus den relativen Mengen der beiden Phasen, gemäß dem Zustandsdiagramm erwarten sollte. Wir haben diese Anomalie so gedeutet, daß die Ausscheidung der silberreichen Phase bei diesem Übergang hochdispers vor sich geht und daß auch bei den höchsten Temperaturen im festen Zustandsfelde ein Zusammenwachsen zu größeren Kristalliten nur schwierig geschehen kann, so daß sehr lange Glühzeiten erforderlich sind, ehe die Intensitäten wieder normal werden.

c) Besondere Erscheinungen im Konzentrationsgebiet
0—40 At-Proz. Pt

Die von uns in Tab. 1 und Fig. 2 angegebenen Widerstandswerte unter 40 Atomproz. Pt liegen bedeutend höher als die von Kurnakow und Nemilov¹⁾ gefundenen. Unsere Werte sind dabei an Drähten erhalten, die bei 850—900° C geglüht und dann abgeschreckt worden waren. Indessen zeigten diese Drähte vor dem Glühen Widerstandswerte, die sogar weit unterhalb der von Kurnakow und Nemilov gefundenen Werte lagen. So gab z. B. die Legierung mit 30 Atomproz. Pt den niedrigen Wert $\varrho_{18} = 32 \cdot 10^{-6}$ Ohmem. Die Erhöhung von diesen niedrigen auf die in der Tabelle bzw. in den Figuren gegebenen Widerstandswerte ist unzweifelhaft auf eine Homogenisierung zurückzuführen. Wegen der bedeutenden Kaltverformung unserer Drähte, die bekanntlich eine Homogenisierung sehr erleichtert, erfolgte diese ziemlich leicht, so daß nach einem ersten Tempern während etwa 50 Std. bei 900° C das fortgesetzte Tempern bei derselben Temperatur nur kleinere Widerstandsänderungen bewirkte. Der Verlauf der dabei erhaltenen Widerstandskurve steht im Einklang mit der Aussage des Zustandsdiagramms

1) Kurnakow u. Nemilov, a. a. O.

Doerincckels, wonach ein Einphasengebiet bis auf Konzentrationen größer als 30 Atomproz. Pt vorhanden ist. Dem ungeachtet zeigten die Röntgenaufnahmen, daß die Legierungen zwischen 20 und 30 Atomproz. Pt zweiphasig wären, indem auch die Linien einer durch Seigerung eingekommenen Phase zu sehen waren, und ein wochenlanges Tempern bei 900°C veränderte diese Sache nicht viel. Dagegen gelang es besser, die Röntgenreflexe der zweiten Phase zu schwächen, wenn die Legierungen umgeschmolzen und lange Zeit nahe unterhalb der Soliduskurve getempert wurden. Ganz einphasige Legierungen bekamen wir jedoch nicht.

Legierungen, die nach der Homogenisierung, aber vor dem Umschmelzen röntgenographisch aufgenommen worden waren, gaben eine beträchtliche Intensität der Linien der platinreichen Phase (vgl. Fig. 4: 6; 27 Atomproz. Pt). Im Mikroskop konnten aber nur Spuren einer zweiten Phase, die als vereinzelte kleine Einschlüsse hervortraten, gesehen werden. Es ist wahrscheinlich, daß in diesem Falle die Röntgenmethode aus irgendeinem Grunde für die platinreiche Phase anomal empfindlich ist und deshalb eine fehlerhafte Auffassung über die relativen Mengen der beiden Phasen gibt. Für diese Annahme spricht auch die Tatsache, daß die durch Umschmelzen erreichte bedeutende Schwächung der Röntgenreflexe der platinreichen Phase nur von geringen Widerstandserhöhungen begleitet wurde. Bemerkenswert ist auch die kleine Gitterkonstante der platinreichen Phase. Sie ist kleiner als diejenige der platinreichen Phase im Zweiphasengebiet zwischen 40 und 80 Atomproz. Pt und stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit mit der Gitterkonstante der γ -Phase überein.

Die Tatsache, daß es nicht gelungen ist, die endgültigen Gleichgewichtszustände zwischen 20 und 30 Atomproz. Pt zu erreichen, bewirkt, daß die Widerstandswerte nicht vollständig definiert sind. Wenn auch die Abweichungen von den Werten des einphasigen Zustandes ziemlich klein sind, können deshalb die erhaltenen Widerstände der verschiedenen Legierungsreihen nicht ohne weiteres verglichen werden. So dürfen bei der Verfolgung der Widerstandsänderungen mit der Abschrecktemperatur (Tab. 1) nur die Werte einer bestimmten Legierungsreihe berücksichtigt werden. Aus denselben Gründen entsprechen die in diesem Konzentrationsgebiete erhaltenen Gitterkonstanten

der silberreichen Phase nicht völlig der Gesamtkonzentration der Legierungen, sondern sind ein wenig kleiner. Im Gitterkonstanten-Konzentrationsdiagramme der Fig. 3 ist deshalb die Kurve unterhalb der gefundenen Werte der Legierungen mit 20—30 Atomproz. Pt gezogen.

Die Ursachen dieser Schwierigkeiten, einphasige Legierungen bis auf 40 Atomproz. Pt zu erhalten, sind von der Form des Zustandsdiagramms (vgl. Fig. 8) bedingt, indem das Erstarren mit bedeutenden Seigerungen verbunden ist. Es ist leicht verständlich, daß innerhalb des Konzentrationsintervalls 20—40 Atomproz. Pt die Homogenisierung zu einphasigem Zustand besonders schwierig sein muß. Hier scheidet sich primär eine platinreiche Phase aus, deren Konzentration bei der eutektischen Temperatur durch Reaktion mit der zurückbleibenden Schmelze von etwa 80 auf 40 Atomproz. Pt verschoben werden soll. Dazu müssen aber die Abkühlungsbedingungen der Schmelze so gewählt werden, daß die platinreiche Phase bei hohen Temperaturen vollständig aufgelöst wird, denn sonst geht sie bei niedrigen Temperaturen in eine Phase mit geordneter Verteilung (γ -Phase?) über, und es scheint, als ob diese durch nachfolgendes Anlassen unterhalb der Soliduskurve nicht ganz beseitigt werden kann. Jedenfalls sind, wenn die Legierungen nicht umgeschmolzen werden sollen, noch viel längere Glühzeiten als eine Woche erforderlich.

Gemäß dem Zustandsdiagramm kann zwischen etwa 20 und 40 Atomproz. Pt auch eine Ausscheidung unter der eutektischen Temperatur stattfinden. So befindet sich z. B. die Legierung mit 30 Atomproz. Pt unterhalb etwa 700° C im Zweiphasengebiet, und wenn die Temperatur langsam bis 500° C hinuntergesenkt wird, bekommt man in den Legierungen mit 30 und 27 Atomproz. Pt wegen dieser Ausscheidung eine beträchtliche Widerstandssenkung gegenüber den Proben, die durch Abschrecken vom Einphasengebiet erhalten werden. Diese Ausscheidungstendenz ist aber für die oben besprochene Schwierigkeit, die von höheren Temperaturen abgeschreckten Legierungen ganz einphasig zu bekommen, nicht verantwortlich, denn die Intensität der in den abgeschreckten Legierungen vorhandenen platinreichen Phase wird durch eine langsame Temperatursenkung nicht stärker. Außerdem zeigt das Zustandsdiagramm (Fig. 8), daß eine bedeutend platinärmere Phase

(die β -Phase) als die gefundene abgeschieden werden muß. In den Röntgenaufnahmen der Legierungen sieht man von dieser Ausscheidung, die wahrscheinlich hochdispers ist, nichts.

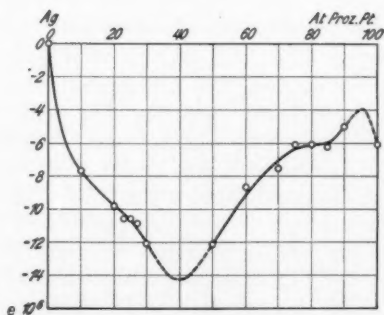
5. Thermokräfte pro Grad gegen Silber

Es wurden hier Legierungen verwendet, die einige Zehntelgrad unterhalb der eutektischen Temperatur (bzw. Soliduskurve an der Silberseite) gegläht und dann abgeschreckt worden waren. Betreffend der Meßmethode verweisen wir auf unsere Arbeit über AuPt (a. a. O.).

Tabelle 5

Elektromotorische Kraft pro Grad gegen Ag bei 18°C

At.-Proz. Pt	$e \cdot 10^6$	At.-Proz. Pt	$e \cdot 10^6$
0	0	60	-8,7
10	-7,7	70	7,5
20	9,8	75	6,1
23	10,6	80	6,1
25	10,6	85	6,1
27	10,9	90	5,0
30	12,1	100	6,2
50	12,1		



Thermokräfte in Volt/Grad gegen Silber

Fig. 7

Die aus den Peltierwärmemessungen berechneten Thermokräfte pro Grad sind in Tab. 5 zusammengestellt worden und in Fig. 7 ist ein Konzentrationsdiagramm gezeichnet. Die Absolutwerte der Thermokräfte pro Grad sind in diesem System bedeutend kleiner als im System AuPt. Bemerkenswert ist,

daß die Legierung mit 90 Atomproz. Pt gegen reines Platin positive Thermokräfte besitzt. Beispiele dieser Art sind sonst meist nur bei Legierungen zwischen zwei Platinmetallen gefunden. Zwischen 90 Atomproz. Pt und Platin ist die Kurve nur gestrichelt gezeichnet, weil keine Legierung mit dazwischensliegender Konzentration vorhanden war. Es ist sehr möglich, daß die wirklich vorhandenen Thermokräfte gegen Platin in diesem Gebiet bedeutend größer sind, als die Kurve andeutet.

6. Das Zustandsdiagramm im festen Zustandsfeld

Aus den vorliegenden Messungen ist es nur möglich gewesen, die äußeren Grenzkurven der Zweiphasengebiete mit einigermaßen großer Genauigkeit zu ermitteln. Wir haben jedoch versucht, auch einige weitere charakteristische Züge des Zustandsdiagramms zu geben, in der Hoffnung, daß unsere Ergebnisse als Leitfaden für eine in dieser Hinsicht ausführlichere Untersuchung dienlich sein können.

Die in der Tab. 6 bzw. im Zustandsdiagramme gemäß Fig. 8 gegebenen Daten sind in verschiedener Weise aus den Widerstandsmessungen und den röntgenographischen Untersuchungen erhalten worden, wie unten näher angegeben werden soll.

a) Hohe Temperaturen (oberhalb etwa 750° C)

Unter der Annahme, daß die Überlegungen im Kap. 4a richtig sind, ist es möglich, aus den Schnittpunkten zwischen den in Fig. 2 gestrichelten geraden Widerstandskurven des Zweiphasengebiets und den ausgezogenen Widerstandskurven der einphasigen Legierungen mit 0—30 bzw. 85—100 Atomproz. Pt die Grenzkonzentrationen bei 1150° C und 1000° C zu bestimmen. In analoger Weise sind außerdem die entsprechenden Werte für 900° C bestimmt worden. Diese Schnittpunkte sind in der Fig. 8 eingezeichnet worden, und es geht daraus hervor, daß die gegenseitige Löslichkeit sich mit der Temperatur beträchtlich verändert und zwar in der Weise, daß die Mischungslücke mit sinkender Temperatur größer wird. Eine Stütze der so aus dem Widerstands-Konzentrationsdiagramm bestimmten Punkten des Zustandsdiagramms geben auch die Gitterkonstantenbestimmungen für verschiedene Anlaßtemperaturen (ein Beispiel gibt Fig. 3), obwohl sie für diesen Zweck nur an der Silberseite einigermaßen genaue Werte geben können. An der Platinseite ändert sich nämlich die Gitter-

konstante verhältnismäßig wenig mit der Silberkonzentration, wozu kommt, daß es schwierig ist, gute Aufnahmen für hohe Anlaßtemperaturen zu bekommen. Die röntgenographisch erhaltenen Punkte sind ebenfalls in der Fig. 8 eingezeichnet.

Die in Fig. 8 angegebene Grenzkonzentration von etwa 80 Atomproz. Pt an der Platinseite bei der eutektischen Temperatur wird durch die folgende Beobachtung gestützt. Pulver von Legierungen mit 50, 55, 60, 70, 80, 85 und 90 Atomproz. Pt wurde in evakuierten zugeschmolzenen Quarzröhrchen eine längere Zeit bei etwa 1190° C geglüht. Es wurden dabei die Proben mit 50—70 Atomproz. Pt geschmolzen, diejenigen mit 80 Atomproz. Pt kräftig gesintert, nicht aber die Legierung mit 85 Atomproz. Pt.

b) Die Grenzkonzentrationen der α -Phase und der δ -Phase unterhalb etwa 750° C

Die in diesem Systeme gefundenen Widerstands-Konzentrationskurven für niedrige Temperaturen sind von demselben Typus wie die entsprechenden Kurven des Systems AuPt (a. a. O. Kap. 9b). In beiden Fällen zeigen die Widerstands-Konzentrationskurven in dem Konzentrationsgebiet, wo bei höheren Temperaturen eine zusammenhängende Mischungslücke zwischen den gesättigten Mischkristallen der Komponenten (hier mit α bzw. δ bezeichnet) vorhanden ist, bei niedrigen Temperaturen beträchtliche Abweichungen von den Geraden, die eine stetige Fortsetzung dieser Mischungslücke geben sollte. In diesem Systeme ist es nun möglich gewesen, mit Sicherheit festzustellen, was in der Arbeit über AuPt nur wahrscheinlich gemacht werden konnte, daß diese Abweichungen durch intermediäre Phasen mit geordneter Verteilung, die bei niedrigen Temperaturen ausgebildet werden, bedingt sind.

Man hat also hier mehrere Homogenitätsgebiete mit dazwischenliegenden Zweiphasengebieten. Wie die recht komplizierte Widerstandskurve bei endgültigem Gleichgewicht der Legierungen sich gestalten sollte, haben wir, unter Annahme, daß eine intermediäre Phase mit geordneter Verteilung vorhanden ist, in der Arbeit über AuPt skizziert (a. a. O. Fig. 17). Um die Existenzgebiete der verschiedenen Phasen durch Widerstandsanalyse zu bestimmen, sind selbstverständlich in solchem Falle außer sehr langen Glühungszeiten auch recht viele Legierungen nötig.

Die vorliegenden, an einer kleineren Anzahl gewonnenen Resultate dürften aber für eine Feststellung der Grenzkonzentrationen der α - und δ -Phase verwendbar sein. Es ist dabei angenommen worden, daß nach genügend langem Tempern nur die Drähte, deren Konzentrationen kleiner oder gleich der Grenzkonzentration bei der fraglichen Temperatur ist, Widerstandswerte geben können, die unveränderlich auf der Kurve einphasiger Legierungen liegen, während bei größerer Konzentration eine Ausscheidung stattfinden muß mit entsprechender Herabsetzung des Widerstandes. Gemäß diesem Verfahren werden im Gegensatz zu der von Masing¹⁾ verwendeten Methode eben die Widerstände in der Nähe der Grenzkonzentrationen studiert. Auch wenn es wohl möglich ist, daß eine gewisse Übersättigung nötig ist, damit die Keimbildung der ausscheidenden geordneten Phase einsetzen soll, dürften jedoch die in dieser Weise erhaltenen Resultate in erster Annäherung richtig sein. Wir haben gefunden, daß die Abscheidungsgeschwindigkeit von den Kristallitengrößen abhängig ist, so daß die Methode nur dann geeignet sein dürfte, wenn die Homogenisierung der Legierungen bei nicht zu hohen Temperaturen ausgeführt worden ist, weil das Kristallitgefüge sonst ungünstig grobkristallinisch wird.

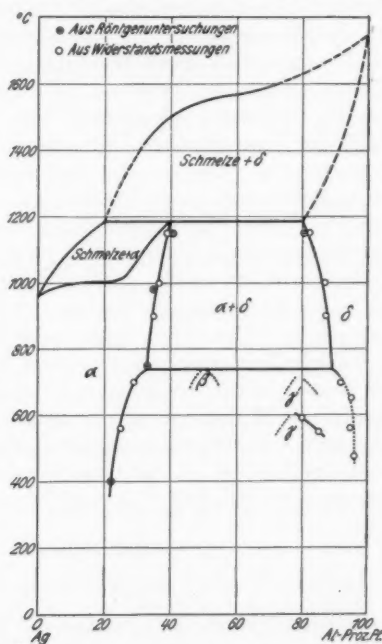
Es sind nun, auf Grundlage der obigen Überlegungen, die in Tab. 6 zusammengestellten und im Konzentrationsdiagramm

Tabelle 6
Grenzkonzentrationen in At.-Proz. Pt der α - und δ -Phase bei verschiedenen Temperaturen

Temp.	α -Phase		δ -Phase	
	Aus Widerständen ber.	Aus Gitterkonstanten ber.	Aus Widerständen ber.	Aus Gitterkonstanten ber.
1150	39	40	82	80,5
1000	36,5	—	87	—
980	—	35	—	—
900	35	—	87,5	—
750	—	33	—	—
700	29	—	92	—
650	—	—	95	—
560	25	—	95	—
475	—	—	96	—
400	—	22	—	—

1) G. Masing, Journ. Inst. Met. 42. S. 77—79. 1929.

(Fig. 8) gezeichneten Grenzkonzentrationen der δ -Phase für Temperaturen unterhalb etwa 750°C in folgender Weise ermittelt worden. Ein 55ständiges Tempern bei 700°C von Legierungen, die vorher bei 900°C getempert worden waren, bewirkte, daß der Widerstand der bei 900°C einphasigen Legierung mit 90,5 Atomproz. Pt mit $1,8 \cdot 10^6$ Ohmcm gesenkt



Erweitertes Zustandsdiagramm

Fig. 8

wurde. Der Knickpunkt, wo die von Platin aufsteigende Widerstandskurve der einphasischen Legierungen in die Gerade des Zweiphasengebiets übergeht, d. h. die Grenzkonzentration der δ -Phase konnte aus diesem Resultate für 700° C mit einigermaßen großer Genauigkeit zu 92 Atomproz. Pt geschätzt werden. Freilich ist diese Bestimmung willkürlich insofern, als die Richtung des zweiphasischen Kurvenstücks beim Durchgang des Widerstandswertes der Legierung mit 90,5 Atomproz. Pt

nicht mit großer Genauigkeit bekannt ist. Der Fehler, der aus diesem Grunde hineinkommt, kann jedoch nicht groß sein, denn wegen des steilen Verlaufs der Kurve der einphasigen Legierungen ändert sich die Lage des Schnittpunkts ziemlich wenig mit der Richtung der Kurve. In ähnlicher Weise wurde an der Silberseite, wo das Tempern bei 700° C in der Legierung mit 30, aber nicht in derjenigen mit 27 Atomproz. Pt eine Widerstandserniedrigung bewirkte, die Grenzkonzentration der α -Phase zu 29 Atomproz. Pt geschätzt. Nach 174stündigem Tempern bei 560° C zeigte die Legierung mit 25 Atomproz. Pt eine freilich kleine, aber doch sicher feststellbare Widerstandserniedrigung, und der Widerstand der Legierung mit 90,5 Atomproz. Pt war noch mehr gefallen. Die Grenzkonzentrationen wurden in diesem Falle zu 25 bzw. 95 Atomproz. Pt geschätzt. Schließlich wurde aus dem Widerstandswert $17,6 \cdot 10^{-6}$ Ohmcm, der in der Legierung mit 90,5 Atomproz. Pt nach 48stündigem Tempern bei 475° C erhalten wurde, die Grenzkonzentration an der Platinseite zu 96 Atomproz. Pt geschätzt.

Röntgenographisch ist es kaum möglich, einige Punkte an der Platinseite zu erhalten, denn die Änderung der Gitterkonstante mit der Konzentration ist klein und die Messung derselben wird infolge der Überlagerung von geordneten Phasen, deren Gitterkonstanten annähernd gleich groß sind, erschwert. An der Silberseite ist dagegen aus der Gitterkonstantenmessung die Grenzkonzentration bei 400° C zu 22 Atomproz. Pt bestimmt worden.

e) Die intermediären Phasen mit geordneter Verteilung

Die intermediären Phasen mit geordneter Verteilung sind im Zustandsdiagramm wegen der im Anfang dieses Kapitels erwähnten Gründe nur angedeutet worden. Die in Fig. 8 eingezeichneten gestrichelten Kurvenstücke dienen hauptsächlich dazu, die etwaige Lage ihrer Existenzgebiete zu geben, ohne daß größerer Wert auf die gezeichnete Form gelegt werden darf.

Die Lage der β -Phase ist nur indirekt durch Folgerungen aus den Ergebnissen unserer Untersuchungen bestimmt worden. Ihre Lage längs der Konzentrationsachse ist von dem steilen Abfall zwischen 45 und 50 Atomproz. Pt in den Widerstandskurven und von den röntgenographischen Ergebnissen (vgl.

Kap. 4b) bedingt. Für die angegebene Bildungstemperatur spricht die bei etwa 730° C vorhandene Einbiegung in den Grenzkurven der α -Phase und der δ -Phase, wenn gleichzeitig berücksichtigt wird, daß die fragliche Phase gemäß der Widerstandsmessungen nach Tempern bei 700° C vorhanden ist.

Für die in Fig. 8 angegebene Lage der γ -Phase geben die an Legierungen mit 80 und 85 Atomproz. Pt ausgeführten Widerstands-Temperaturmessungen zwei Punkte, die im Zustandsdiagramm eingezeichnet worden sind.

Betreffend das in dieser Weise gezeichnete Zustandsdiagramm ist zu bemerken, daß gemäß der röntgenographischen Ergebnisse (vgl. Kap. 4b) wahrscheinlich noch zwei Phasen mit geordneter Verteilung vorhanden sind. Die γ' -Phase, die in Fig. 8 angedeutet worden ist, dürfte demgemäß oberhalb des Existenzgebietes der γ -Phase stabil sein. Eine Legierung mit 80 Atomproz. Pt war nämlich schon vor der Bildung der γ -Phase homogen, mit der geordneten Verteilung der γ' -Phase, die durch Tempern in der auf S. 471 beschriebenen Weise in die Verteilung der γ -Phase übergeführt wurde und in einer Legierung mit 85 Atomproz. Pt, in welcher nach mehrmaligem Tempern mit derselben Versuchsanordnung die γ -Phase bei 500° C erhalten worden war, konnte bei nachfolgendem Glühen bei 650° C und Abschrecken die γ' -Phase konstatiert werden.

7. Die Duktilität der Silber-Platinlegierungen

Wenn Silber-Platinlegierungen mit einer Konzentration größer als 45 Atomproz. Pt nahe unterhalb der eutektischen Temperatur gut homogenisiert und dann abgeschreckt werden, bekommt man zwischen 50 und 80 Atomproz. Pt Legierungen, die wenig duktil sind. Die mechanischen Eigenschaften deuten dabei an, daß hochdisperse Abscheidungen vorhanden sind. Solche Abscheidungen sind von dem Zustandsdiagramm (vgl. Fig. 8) bedingt, erstens weil die Grenzkonzentrationen der α -Phase bzw. der δ -Phase temperaturabhängig sind und zweitens weil unterhalb etwa 750° C intermediäre Phasen gebildet werden.

Eine beträchtliche Verbesserung in den mechanischen Eigenschaften der fraglichen Legierungen bekommt man, wenn die Schmelzstücke eine längere Zeit bei 800° C geglüht und dann abgeschreckt werden. Es gelingt, nun wenigstens kurze Drähte

mit wohldefiniertem Querschnitt herzustellen. In Analogie mit den Verhältnissen im AuPt-System (a. a. O. Fig. 4) hängt diese Verbesserung davon ab, daß die gegenseitige Löslichkeit und deshalb die Abscheidungstendenz während des Abschreckens mit der Anlaßtemperatur abnimmt, so daß disperse Ausscheidungen vermieden werden können.

Indessen darf die Anlaßtemperatur nicht weit unterhalb 800° C gesenkt werden, denn in solchem Falle geht die erreichte Verbesserung wieder zurück. Auch die sonst duktilen Legierungen zwischen 20–30 und oberhalb 90 Atomproz. Pt verlieren durch Tempern bei niedrigen Temperaturen ihre Duktilität. Diese für die Bearbeitungen ungünstigen Verhältnisse dürften von den besonderen Erscheinungen, die bei niedrigen Temperaturen einsetzen, bedingt sein. Wahrscheinlich bekommt man mit verschiedener Wärmebehandlung ziemlich verschiedene Vorgänge. Werden Legierungen, die bei einer hohen Temperatur im Gleichgewicht sind, ohne langsame Temperatursenkung auf eine niedrige Temperatur gebracht und dort angelassen, ist es denkbar, daß bei gewissen Konzentrationen der Übergang in eine geordnete Phase ohne Konzentrationsänderungen vor sich geht¹⁾, in welchem Falle die Reaktion verhältnismäßig schnell fortschreitet. Bei anderen Konzentrationen muß die Zusammensetzung der einzelnen Kristallite bedeutend verändert werden. In beiden Fällen veranlassen diese Vorgänge, die im festen Zustand und bei niedrigen Temperaturen verlaufen, disperse Ausscheidungen. Wird dagegen die Temperatur sehr langsam gesenkt, so daß, wenn möglich, eine disperse Ausscheidung vermieden wird, dürften die geordneten Phasen sich erst in den Kristallitengrenzen ausbilden und eine bedeutende Verschlechterung der Duktilität bewirken, auch wenn sie nur in geringen Mengen vorhanden sind.

Für die Möglichkeit, in diesem Systeme duktile Legierungen zu bekommen, ist die folgende Tatsache besonders wichtig.

1) Ein solcher Übergang ist mit dem im System CuZn, wo β -Messing ohne makroskopische Konzentrationsveränderungen in α -Messing übergeht, analog. Dieser Übergang ist gemäß einer Untersuchung von M. Hansen (Ztschr. f. Phys. 59. S. 466. 1930) von großen Vergütungseffekten begleitet. Der Unterschied, daß in diesem Falle eine geordnete in eine statistisch ungeordnete Verteilung übergeht, während im AgPt-Systeme eben der umgekehrte Verlauf vorhanden ist, dürfte für die Vergütung weniger von Bedeutung sein.

Sind einmal die duktilen Eigenschaften einer Legierung durch Tempern bei niedriger Temperatur schlecht geworden, so gelingt es nur schwierig, eine gute Duktilität ohne Umschmelzen der Legierung wieder herzustellen. Die Erklärung hierzu dürfte das im Kap. 4b erwähnte Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen geben, daß bei Zerstörung der geordneten Phasen eine hochdisperse Ausscheidung entsteht, die erst nach sehr langen Glühzeiten zu Makrokristallen zusammenwächst. Ehe dies geschehen ist, bleibt auch die Duktilität schlecht. In gewissen Fällen ist es auch, wie die Ergebnisse in den Legierungen mit 20–40 Atomproz. zeigen, schwierig, die geordneten Phasen völlig zu entfernen, trotzdem die Glühtemperatur oberhalb ihres Gleichgewichtsgebietes gewählt wird. Eine andere für die Duktilität bedeutsame Tatsache ist die, daß nach Zerstörung einer geordneten Phase dieselbe sich leichter aufs neue ausbildet, als wenn sie zum erstenmal gebildet werden soll. Diese Erfahrung gilt auch für die geordneten Verteilungen in den Systemen AuCu, PdCu und PtCu. Es wurde schon damals von uns in den Arbeiten über diese Systeme gezeigt, daß die Kenntnisse der Umwandlungen geordneter Phasen und die Methode sie durch Abschrecken zu überspringen, für die Herstellung von duktilen Legierungen von größter Bedeutung ist. Man kann auf dem jetzigen Stand der Forschung über die sog. Vergütungserscheinungen annehmen, daß eben die beginnende oder nicht ganz abgeschlossene Umwandlung bei der Bildung bzw. der Zerstörung des geordneten Zustandes für die Duktilität am gefährlichsten ist.

Zusammenfassung

1. Das System AgPt ist durch Widerstandsmessungen und röntgenographische Strukturbestimmungen bei Zimmertemperatur an verschiedenen wärmebehandelten Proben untersucht worden. Dazu sind einige Widerstandsmessungen bei hohen Temperaturen und einige thermoelektrische Messungen bei Zimmertemperatur ausgeführt.

2. Das Schmelzdiagramm Doerincels ist in der Hauptsache bestätigt worden.

3. Nach den früheren Erfahrungen besteht im festen Zustandsfelde eine Mischungslücke, deren Grenzen jetzt näher festgelegt worden sind (vgl. Fig. 8).

4. Unter etwa 750° C sind in dieser Mischungslücke neue Homogenitätsgebiete gefunden worden. Die Homogenitätsgebiete weisen drei (vielleicht vier) verschiedene, geordnete Atomverteilungen auf.

5. Hinsichtlich der Duktilität der AgPt-Legierungen sind neue Erfahrungen gemacht worden. Im Zusammenhang mit diesen Erfahrungen werden die verschiedenen Möglichkeiten zum Auftreten von dispersen Ausscheidungen (Vergütung) besprochen. Das System zeigt neue, für die Vergütungserscheinungen interessante Beispiele der Möglichkeiten dieser Art.

Die Untersuchung ist im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Stockholm ausgeführt worden. Dem Direktor des Instituts Prof. G. Borelius sprechen wir für sein reges Interesse bei der Diskussion der Resultate unseren besten Dank aus. Der Firma W. C. Heraeus in Hanau a. M. danken wir für die freundliche Überlassung von sowohl diesen als auch den AuPt-Legierungen und für das rege Interesse, das sie für unsere Untersuchung gezeigt hat.

(Eingegangen 7. Juli 1930)

*Die Spektren verfestigter Gase
und ihre atomtheoretische Deutung*

Von L. Vegard

(Mit 13 Figuren)

Kapitel I:

Übersicht über die Versuche

Einleitung

§ 1. Die Untersuchungen über das Leuchten verfestigter Gase waren durch meine Studien und Ansichten über das Nordlichtspektrum veranlaßt. Die Verbindung zwischen diesem Spektrum und dem Leuchten verfestigten Stickstoffs und seiner Mischungen mit inaktiven Gasen habe ich schon in einer Reihe veröffentlichter Arbeiten beschrieben. (Vgl. das Literaturverzeichnis, besonders Nr. 1, 5, 6, 8, 21, 22, 24 und 26.)

Von der Verbindung mit dem Nordlichtspektrum abgesehen, dürfen aber die Untersuchungen über das Leuchten verfestigter Gase ein besonderes Interesse von einem rein physikalischen Gesichtspunkt beanspruchen; sie haben u. a. zu der Entdeckung neuer Typen von Spektren geführt.

Im Laufe der Arbeit haben wir mehrere Hundert neuer Spektrallinien entdeckt, und eine bedeutende Zahl von Linien haben sich in neuen Typen von Bandenserien ordnen lassen.

Diese Untersuchungen, die sich über mehr als sechs Jahre erstrecken, und welche meistens in Leiden — aber in den letzten Jahren auch in Oslo — vorgenommen sind, haben eine große Fülle von Tatsachen ergeben, die unsere Kenntnis von diesen Leuchterscheinungen allmählich erweitert haben.

Der größte Teil von diesem Tatsachenmaterial ist schon veröffentlicht. Wie man aber aus der Literaturübersicht sieht, sind die Ergebnisse in einer Reihe von Arbeiten zerstreut, und es ist nicht leicht, daraus einen klaren Eindruck von dem

jetzigen Stand unserer Kenntnis zu bekommen. Vor einigen Jahren habe ich einige zusammenfassende Arbeiten veröffentlicht (5 und 8). Seitdem haben die fortgesetzten Versuche unsere Kenntnis der Erscheinungen in mehreren Richtungen wesentlich erweitert, und obwohl der größte Teil des Beobachtungsmaterials schon veröffentlicht ist (10, 11 und 28), fehlt noch eine zusammenfassende Beschreibung und Deutung der Ergebnisse.

Durch die neueste durchgeführte Bestimmung von der Kristallstruktur des α -Stickstoffs (12, 13) haben wir einen wertvollen Anhaltspunkt für die Deutung der beobachteten Leuchtvorgänge bekommen.

Diese Arbeit beabsichtigt, eine zusammenfassende Darstellung und Deutung einiger der wichtigsten Ergebnisse zu geben, und zwar werden wir uns hauptsächlich mit denjenigen Spektrallinien beschäftigen, die in Serien eingeordnet werden können.

Die Versuche

§ 2. In bezug auf Einzelheiten bei den Versuchsanordnungen müssen wir auf die schon veröffentlichten Arbeiten hinweisen: (1, 6, 7, 10, 11, 26 und 27).

Das verfestigte Gas wurde durch elektrische Strahlen angeregt. Die Strahlen waren entweder:

1. Kathodenstrahlen von Wehneltkathoden und mit Gleichstromquelle (Spannung 100—10 000 Volt) oder

2. Kathodenstrahlen größerer Geschwindigkeit, durch Induktorium mit Gleichrichter hergestellt (Spannung 10 000 bis 30 000 Volt), oder

3. Kanalstrahlen von Geschwindigkeiten, welche Funkenstrecken von 3—15 mm zwischen Kugeln von 1 cm Diam. entsprechen.

Die Versuche sind teilweise bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs, teilweise bei derjenigen des flüssigen Heliums ausgeführt.

Mit flüssigem Wasserstoff als Kühlmittel sind die folgenden verfestigten Gase untersucht, N_2 , A, O_2 , NH_3 , N_2O , CO und Mischungen von N_2 und A. Die meisten von diesen Versuchen sind in Leiden ausgeführt. In den letzten Jahren sind auch

eine Reihe von Versuchen in meinem Institut in Oslo vorgenommen, deren Ergebnisse aber nur teilweise veröffentlicht sind.

Die Versuche bei der Temperatur des flüssigen Heliums, die sämtlich in Leiden gemacht sind (25, 26, 27, 28), umfassen die folgenden Substanzen in festem Zustand: N_2 , A, Ne, H_2 , Mischungen von N_2 —A und von N_2 —Ne.

Unter diesen Systemen nehmen Stickstoff und seine Mischungen mit den Edelgasen eine Sonderstellung ein, indem sie durch ein sehr lebhaftes Aufleuchten und eine große Zahl von Banden und Linien ausgezeichnet sind, die meistens auch im Nachleuchten auftreten. Die übrigen Systeme dagegen leuchten meistens nur äußerst schwach, und mit Ausnahme von festem Wasserstoff geben sie kein beobachtbares Nachleuchten.

Aus diesen Gründen werden wir uns im folgenden nur mit festem Stickstoff und seinen Edelgasmischungen beschäftigen.

Das Auftreten einer Linie oder eines Bandes im Nachleuchten gibt einen Beweis dafür, daß das betreffende Licht dem festen Zustand gehört, denn sobald die Strahlen entfernt werden, muß eine mögliche oberflächliche Zertrümmerung des Gitters aufhören und das ganze System, auch die Oberflächenschicht, wird fest.

Wegen der großen Bedeutung des Nachleuchtens für die Deutung der Lichterscheinungen sind ausgedehnte Untersuchungen über die Spektren des Nachleuchtens vorgenommen. Für diesen Zweck benutzen wir ein rotierendes Phosphoroskop.

Mit Rücksicht auf die Einzelheiten der Versuchsanordnungen und Ergebnisse muß ich hier auf die veröffentlichten Arbeiten hinweisen (10, 11, 28).

Die wichtigsten Banden und Bandengruppen sind mit Buchstaben bezeichnet. Diese Bezeichnungsweise muß offenbar recht willkürlich sein, indem die Wahl der Bezeichnung sich hauptsächlich nach der Reihenfolge der Entdeckung richtet. Es wird deshalb vorkommen, daß Liniengruppen mit verschiedener Bezeichnung sehr nahe verwandt sind und demselben Bandensystem angehören.

Ursprünglich habe ich die Regel befolgt, Bandenserien, die zuerst im reinen festen Stickstoff auftreten, mit lateinischen

Buchstaben, diejenigen die zuerst in Edelgasmischungen entdeckt worden sind, mit griechischen Buchstaben zu bezeichnen. Später zeigte es sich, daß viele Serien, welche im reinen Stickstoff entdeckt sind, auch in Edelgasmischungen vorkommen und umgekehrt.

Eine Gruppe von Serien, für die man Grund hat anzunehmen, daß sie irgendwie nahe verwandt sind, nennen wir eine Familie. Die bis jetzt entdeckten Bandengruppen werden wir dann zweckmäßig auf folgende Weise gruppieren:

- I. Die N_1 -Familie aus den Banden N_1, N_2, N_3, N_4 bestehend.
- II. Die ϵ -Familie, die aus den folgenden Untergruppen besteht:
 - a) Das ϵ -System.
 - b) Die B - und b -Systeme und die b^1 -Serie.
 - c) Die $D-d$ - und $F-f$ -Systeme.
 - d) Die κ -Serie.
- III. Die C -Serie.
- IV. Die ζ -Serie.
- V. Die ϑ -Familie mit den Untergruppen:
 - a) Die ϑ -, δ - und π -Serien, die wahrscheinlich ein System bilden.
 - b) Die χ -Serie.
- VI. Die A -Familie mit den Untergruppen:
 - a) Die A -Serie.
 - b) Die α -Serie.
 - c) Die ψ -Serie.
 - d) Das G -System.
 - e) Die $E-e$ -Serie.

Kapitel II:

Theorie der Bandenspektren, die durch Atom- und Molekülschwingungen entstehen

§ 3. Die Bandenserien von verfestigten Gasen, welche 1924 entdeckt wurden, waren sofort als Schwingungsserien erkannt. Die Tatsache, daß die Schwingungsfrequenzen von derselben Größenordnung wie diejenigen der Bandenspektren des gasförmigen Zustandes waren, führte zu dem Schluß, daß

Atome im normalen oder angeregten Zustand die schwingenden Zentren bilden.

Es war uns indessen lange Zeit nicht möglich, ein klares Bild von dem Schwingungszustand im Kristall zu erhalten, da die Atomanordnung nicht bekannt war. Erst neulich ist es uns gelungen, die Kristallstruktur vom α -Stickstoff zu bestimmen, wodurch wir einen klaren Einblick in die möglichen Schwingungsvorgänge gewonnen haben.

Mit Rücksicht auf Einzelheiten der Strukturbestimmung müssen wir auf die veröffentlichten Arbeiten hinweisen (12, 13). In dieser Verbindung werden wir nur die folgenden Ergebnisse erwähnen.

Die Atome sind in einem kubischen Gitter nach Raumgruppe T^4 angeordnet, und zwar besitzt α -Stickstoff, wie es zu erwarten war, eine typische Molekularstruktur; die Entfernung der Atomzentren eines molekularen Elements ist 1,07 ÅE oder innerhalb der Fehlergrenze mit derjenigen im Gasmolekül identisch. Die Entfernung der Zentren benachbarter Moleküle ist etwa 4 ÅE.

Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß die molekularen Elemente des festen Zustandes mit den Gasmolekülen eine ausgesprochene Ähnlichkeit aufweisen, obwohl der Kristallverband die Atomschwingungen und die Elektronenterme abändern wird.

Für den festen Zustand kommt jedoch etwas prinzipiell Neues hinzu, indem die im Kristallverband stehenden molekularen Elemente Schwingungen ausführen können, und zwar sind mehrere Schwingungsmöglichkeiten denkbar.

Die molekularen Elemente können entlang oder senkrecht zu der Molekülachse schwingen oder sie können um eine Achse senkrecht zu der molekularen Achse Schwingungen ausführen.

In der Tat sind nun schon lange Erscheinungen bekannt gewesen, die durch die molekularen Schwingungen ihre einfache Erklärung finden. In vielen Fällen sind nämlich die Linien einer Schwingungsserie nicht einfach, sondern sie bilden Multipletts, welche aus einer Reihe von beinahe äquidistanten Komponenten bestehen. In einer vorläufigen kurzen Mitteilung (17, 18) habe ich darauf aufmerksam gemacht, daß die

beobachtete Art von Multiplizität als Wirkung der Schwingungen molekularer Strukturelemente zu erklären ist.

In dieser Arbeit werden wir sehen, wie die Molekularschwingungen zur Deutung der Multiplizität bei den verschiedenen Bandensystemen zur Verwendung kommen.

Die Bestimmung der Linienfrequenz

§ 4. Sowohl die Atome als die molekularen Gitterelemente sind als anharmonische Oszillatoren anzusehen. Mit erster Annäherung ist die potentielle Energie W des anharmonischen Oszillators durch den Ausdruck:

$$(1) \quad W = \frac{1}{2} m_0 (2\pi \omega_0)^2 x - \lambda x^3$$

gegeben. Hier bedeutet m_0 die Masse, ω_0 die Schwingungsfrequenz für unendlich kleine Amplituden, x die Entfernung von der Gleichgewichtslage. Wenn wir diesen Ausdruck für die potentielle Energie zugrunde legen, gibt die neue Wellenmechanik¹⁾ folgenden Ausdruck für die Gesamtenergie E :

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{E}{h} = \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) - k \left(n^2 + n + \frac{11}{30} \right), \\ \text{wo} \\ k = \frac{15 h \lambda^2}{32 \omega_0 (2\pi^2 m \omega_0)^3}. \end{array} \right.$$

n ist die Schwingungsquantenzahl. Dieser Ausdruck ist sowohl auf Atom- als auf Molekülschwingungen zu verwenden.

Bei dem Emissionsprozeß kann eine Änderung der Elektronenenergie E_e , der Atomschwingungsenergie E_a und der Schwingungsenergie E_m der molekularen Elemente gleichzeitig stattfinden. Aus dem Bohrschen Strahlungsgesetz ergibt sich für die resultierende Frequenz:

$$(3) \quad \nu = \frac{E_e' - E_e''}{h} + \frac{E_a' - E_a''}{h} + \frac{E_m' - E_m''}{h}.$$

Setzen wir die Ausdrücke für E_a und E_m nach Gl. (2) ein und $\frac{E_e' - E_e''}{h} = \nu_e$, ergibt sich für ν ein Ausdruck von der Form:

$$(4) \quad \nu = a + T_a'(n_1) - T_a''(n_2) + T_m'(m_1) - T_m''(m_2),$$

$$T_a(n) = b_a n - c_a n^2 \quad \text{ist der Atomschwingungsterm,}$$

$$T_m(m) = b_m m - c_m m^2 \quad \text{ist der Molekülschwingungsterm.}$$

1) Vgl. G. Birtwistle, The new quantum mechanics, p. 99. Cambridge, 1928.

Die Koeffizienten a , b , c sind direkt durch die Term-
darstellung der Spektralserien bestimmt. Die Größen ν_e , ω_a ,
 ω_m , k_a und k_m lassen sich aus den folgenden Gleichungen
bestimmen:

$$(5a) \quad k_a = c_a \quad k_m = c_m,$$

$$(5b) \quad \omega_a = b_a + c_a \quad \omega_m = b_m + c_m,$$

$$(5c) \quad \left\{ \begin{array}{l} \nu_e = a + \frac{1}{2}(b_a'' + c_a'' - b_a' - c_a') + \frac{1}{2}(b_m' + c_m'' - b_m' - c_m') \\ \quad + \frac{11}{30}(c_a'' + c_m'' - c_a' - c_m'). \end{array} \right.$$

Die Größen c_m und $b_m'' - b_m'$ sind verhältnismäßig klein
und bis jetzt auch nicht bestimmbar, und setzen wir sie außer
Betracht, ergibt sich:

$$(5d) \quad \nu_e = a + \frac{1}{2}(b_a'' + c_a'' - b_a' - c_a') + \frac{11}{30}(c_a'' - c_a').$$

Gegenüber (a) sind die Größen in Klammern verhältnis-
mäßig klein und annähernd hat man $\nu_e = a$.

Die Dissoziationsenergie

§ 5. Die Schwingungstermen der Bandenspektren ge-
statten, nach dem Vorschlag von Franck¹⁾, eine spektrosko-
pische Bestimmung der Dissoziationsenergie der gasförmigen
Moleküle. Die Methode ist in den letzten Jahren mit großem
Erfolg auf eine Reihe von gasförmigen Systemen verwendet
worden.²⁾

Wie in früheren Arbeiten gezeigt (5, 10), können wir diese
Methode auch auf feste Systeme überführen, und wir können
zu jeder Oszillationsserie oder Oszillationsterm eine gewisse
„Trennungsenergie“ berechnen. Nachdem wir den Gitterbau
von α -Stickstoff kennen, ist die Bedeutung dieser Trennungs-
energie klar geworden. Sie ergibt ohne weiteres die Disso-
ziationsenergie der Atome eines molekularen Elements in den
Anregungsstufen, welche den verschiedensten Schwingungs-
termen entsprechen.

1) J. Franck, Trans. Faraday Soc. 21. p. 3. 1925.

2) Vgl. z. B. R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. 28.
S. 259. 1926.

Für die Trennungsenergie hat man bekanntlich den Ausdruck:

$$(6) \quad D = h \int_0^{n_d} \omega_n dn,$$

n_d ist die Quantenzahl für welche $\omega_n = 0$.

ω_n ist die der Quantenzahl n entsprechende Schwingungsfrequenz, die durch die Gleichung

$$\omega_n = \frac{d \frac{E_n}{h}}{dn}$$

bestimmt ist.

Ist E_n durch Gl. (2) ausdrückbar, so ergibt sich:

$$\omega_n = \omega - k - 2kn.$$

Dies ergibt, mit Hilfe von Gl. (6):

$$(7) \quad D = h \frac{(\omega - k)^2}{4k} = \frac{h}{4} \frac{b^2}{c}.$$

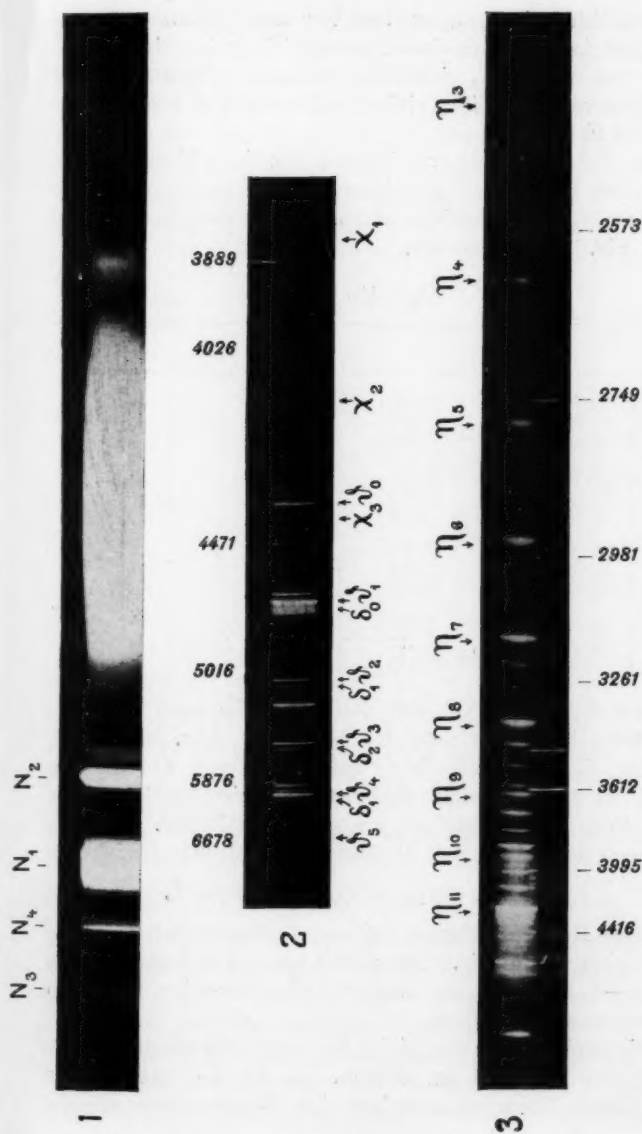
Kapitel III:

Die beobachteten Serien und ihre Termdarstellung

A. Die N_1 -Familie

§ 6. Die Banden N_1 , N_2 , N_3 , N_4 dominieren im Leuchten des festen Stickstoffs in Grün und Rot und sollten nach meiner Auffassung den dominierenden Linien in diesem Bereich des Nordlichtspektrums entsprechen. Im reinen Stickstoff sind besonders N_1 und N_3 sehr diffus und bestehen aus mehreren Komponenten. Wenn Stickstoff mit Edelgasen gemischt ist, beobachtet man eine Transformation und Verschiebung der Banden und wenn äußerst geringe Stickstoffmengen in festem Neon zerstreut sind, haben N_1 und N_3 den Charakter von recht scharfen Linien mit den Wellenlängen 5577,4 ÅE und 6320 ÅE, welche innerhalb des Meßfehlers mit den beiden stärksten Nordlichtlinien in Grün und Rot identisch sind, und die N_2 -, N_4 -Banden entsprechen einem zweiten grünen und einem zweiten roten Bande im Nordlichtspektrum.

Wegen dieser Änderung der Banden in Edelgasgemischen werden wir zuerst die Banden, wie sie im reinen festen Stickstoff auftreten, behandeln.



Sämtliche Spektren sind in Oslo aufgenommen und entsprechen der Kathodenstrahlerregung bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs
 1. Reiner Stickstoff, Spannung 4000 Volt; 2. Reines Argon, Spannung 250 Volt; 3. Argon + 5 Proz. N₂, Spannung 2000 Volt
 Fig. 1

Sämtliche vier Banden bestehen aus mehreren Komponenten — im reinen Stickstoff gewöhnlich drei. Die Komponenten von N_1 und N_3 sind diffus und weit entfernt, während diejenigen von N_2 und N_3 viel schärfer sind und auch dichter beieinanderliegen.

Die Tab. 1 gibt die vier Banden mit ihren Komponenten, wie sie aus Platten meines Oslomaterials gemessen sind. Eine Aufnahme von Oslo, welche sämtliche vier Banden zeigt, ist in der Fig. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

	λ	ν	$\Delta \nu_m$		
N_3	c) 6519,7	15 338	160	}	2308
	b) 6452,5	15 498	202		
	a) 6369,3	15 700			
N_4	c) 5960,9	16 776	42	}	2319
	b) 5946,0	16 818	35		
	a) 5933,6	16 853			
N_1	c) 5659,4	17 670	134	}	2319
	b) 5616,8	17 804	204		
	a) 5553,2	18 008			
N_2	c) 5241,0	19 080	57	}	
	b) 5225,4	19 137	58		
	a) 5209,6	19 195			

Aus der dritten Kolonne, welche die Trennung der Komponenten zeigt, ergibt sich, daß N_1 und N_3 bzw. N_2 und N_4 ungefähr dieselbe Aufspaltung zeigen. Wegen des diffusen Charakters und der relativ geringen Dispersion im Rot ist die Abweichung nicht größer als die möglichen Fehler.

Nach der Tabelle gilt annähernd die folgende Beziehung:

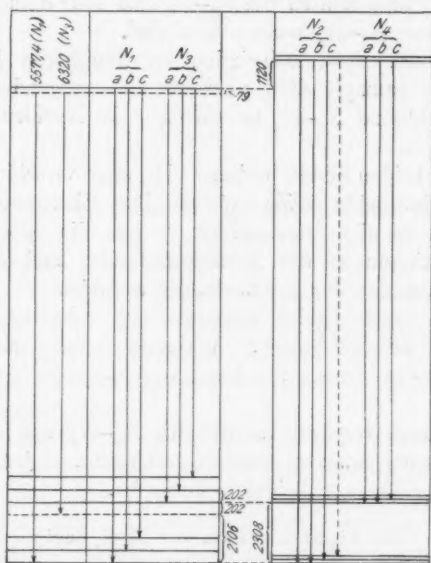
$$(8) \quad \nu_{N_1 a} - \nu_{N_3 a} = \nu_{N_2 b} - \nu_{N_4 b} = 2314 \text{ cm}^{-1}.$$

Diese Beziehung deutet auf eine Verwandtschaft zwischen den Banden, die in Fig. 2 dargestellt ist, und welche bedeutet, daß N_1-N_3 und N_2-N_4 zwei Schwingungsserien desselben Bandensystems angehören.

Die Multiplizität der Linien ist durch Schwingungen der molekularen Elemente zu erklären. Da die N_1-N_3 -Serie eine viel größere Trennung zwischen den Komponenten als die

N_2-N_4 aufweist, wäre anzunehmen, daß im einen Falle die Molekülschwingungen dem unteren, im anderen Falle dem oberen Elektronenzustand angehören.

Da für jede Serie nur zwei Linien bekannt sind, kann man für die Terme nicht den Koeffizient c bestimmen, aber



Die Bildung der N_1-N_3 - und die N_2-N_4 -Serie

Fig. 2

die in Fig. 2 dargestellte Deutung entspricht einer Termformel von der Form:

$$(9) \quad \nu = \nu_e + T_a'(n_1) - T_a''(n_2) - T_{N_1}'(m_1) + T_{N_2}'(m_2).$$

Die Kombinationen der Quantenzahlen der atomaren und molekularen Schwingungen, welche den verschiedenen Komponenten entsprechen, sind ohne weiteres aus der Fig. 2 zu entnehmen. Die hier skizzierte Deutung, nach der die beiden Serien N_1-N_3 und N_2-N_4 demselben System angehören, läßt sich formell und mit einer den jetzigen Beobachtungsfehlern entsprechenden Genauigkeit durchführen. Vom physikalischen

Gesichtspunkt aber lassen sich wichtige Gründe dafür angeben, daß die beiden Serien nicht demselben Seriensystem angehören, daß also die in Gl. (8) ausgedrückte numerische Beziehung nur eine zufällige ist. Für diese Auffassung lassen sich u. a. die folgenden Gründe anführen:

1. Die Komponenten von N_1-N_3 sind sehr diffus, während diejenigen von N_2-N_4 recht scharf sind.

2. N_1 und N_3 verschwinden — wenigstens im reinen Stickstoff — ganz plötzlich, nachdem die anregenden Strahlen aufhören, während N_2-N_4 minutenlang im Nachleuchten auftreten.

3. Die beiden Serien besitzen eine sehr verschiedene Aufspaltung. Sind beide Serien auf demselben Elektronenübergang gebildet, ist es nicht verständlich, warum die eine Serie nur Molekülschwingungen des Anfangszustandes und die andere nur Schwingungen des Endzustandes aufweist.

4. Die beiden Serien verhalten sich sehr verschieden in Mischungen mit Edelgasen. Während N_1-N_3 stark transformiert werden, bleibt die Lage von N_2 und N_4 verhältnismäßig fest.

Aus diesen Gründen werden wir N_1-N_4 und N_2-N_4 als zwei getrennte Schwingungsserien auffassen und jede Serie für sich einem näheren Studium unterwerfen.

Die Eigenschaften der N_2-N_4 -Serie

§ 7. Für das N_4 -Band beobachten wir gewöhnlich nur eine einzige recht scharfe Linie mit der Wellenlänge 5946 ÅE. Nur auf einigen Platten von Oslo haben wir noch zwei dicht beieinanderliegende schwache Komponenten beobachtet.

Für N_2 haben wir bis sechs Komponenten beobachtet. Einige Beispiele für die Aufspaltung von N_2 sind in Tab. 2 gegeben.

Die zweite Kolonne entspricht einem Spektrogramm, das in Leiden 1928 mit einem großen Spektrographen von Steinheil aufgenommen wurde (28). Diese Komponenten sind auch deshalb besonders bemerkenswert, weil sie sich in zwei Gruppen I und II zerlegen. Die erste Gruppe (I) war auf dem Spektrogramm durch kurze Linien gekennzeichnet, während die Linien der Gruppe II die volle Spaltlänge besaßen. Da die leuchtende

Tabelle 2

 N_2 - Band

Temp. des flüssigen He			Temp. des flüssigen H	
Neon		Argon	Argon	Stickstoff
1925	1928	1925	1924	1929 (Oslo)
5236,4	5242,86	5237,3	5239,7	5241,0
5229,3	5236,27			
5223,0	5229,38			
	5220,54	5221,7	5226,1	5225,4
	5209,18	5208,1	5210,0	5209,6
5203,2	5201,62			

Fläche auf dem Spalt abgebildet war, bedeutet dies, daß die kurzen Linien nur von der mittleren Partie der leuchtenden Schicht herrührten.

Diese physikalische Unabhängigkeit der beiden Gruppen von Komponenten läßt sich, wie in dem Diagramm Fig. 2 dargestellt ist, dadurch erklären, daß die beiden Komponenten-gruppen Molekülschwingungen des Anfangs- bzw. des Endzustands entsprechen.

Die Tatsache, daß die N_2 -Komponenten in zwei getrennten Gruppen auftreten, hat eine sehr interessante Beziehung zu der Frage nach dem Ursprung der zweiten grünen Nordlichtlinie (21) und (22). Diese Linie wurde 1926 vom Verfasser photographisch aufgenommen. Die Dispersion war zu gering um eine Trennung der Komponenten zu bekommen. Die Linie zeigte eine deutliche Verbreiterung, welche durch das Vorhandensein mehrerer Komponenten zu erklären ist. Es ergab sich eine Wellenlänge 5238, welche den Komponenten der Gruppe I entsprechen würde. 1928 hat V. M. Slipher¹⁾ an der Arizona-Sternwarte mit nur ein wenig geringerer Dispersion Aufnahmen von der zweiten grünen Nordlichtlinie gemacht. Er findet aber eine Wellenlänge von 5206, welche der Gruppe II von dem N_2 -Bande innerhalb der Fehlergrenze entsprechen würde.

Die beiden gefundenen Werte von der Wellenlänge der zweiten grünen Nordlichtlinie sollten demnach den beiden physikalisch trennbaren Gruppen von N_2 entsprechen.

1) V. M. Slipher u. A. Sommer, Naturwiss. 11. Okt., 1929.

Um eine annähernde Formel für die N_2 -Serie zu bekommen, werden wir $c = 15$ setzen. Dann ergibt sich:

$$(10a) \quad \nu = 19137 - 2329 n_2 + 15 n_2^2$$

für die Hauptkomponenten der $N_2 - N_1$ -Serie.

Für festes Neon mit Spuren von Stickstoff gibt die zweite Kolonne von Tab. 2 die genauesten Werte, deren Frequenzen und Frequenzdifferenzen in Tab. 3 gegeben sind. Die Werte

Tabelle 3

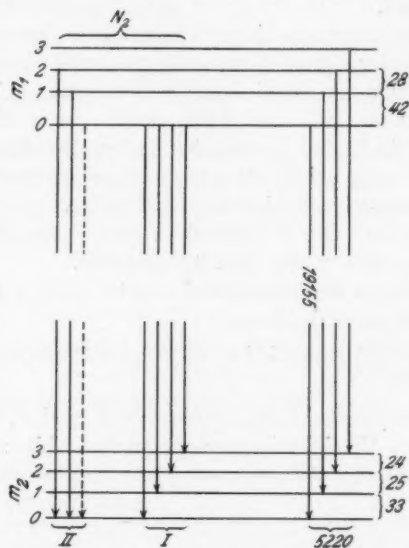
Nr.	λ	ν	$\Delta \nu$
1	5242,9	19 073	
2	5236,3	19 097	24
3	5229,4	19 122	25
4	5220,5	19 155	33
5	5209,2	19 197	42
6	5201,6	19 225	28

für $\Delta \nu$ zeigen zuerst eine Zunahme, wonach sie wieder abnehmen. Dies Verhalten zeigt, daß die Multiplizität nicht von einer Aufspaltung der Elektronenterme herrühren kann. Es ist aber, was man erwarten muß, falls die Aufspaltung von Molekülschwingungen herrührt. Denn gerade wie für Atom-schwingungen muß man auch für Molekülschwingungen eine Abnahme der Frequenz mit steigender Quantenzahl haben. Diese Regel ist erfüllt, falls man annimmt, daß die Komponenten mit Schwingungsdifferenzen $\Delta \nu = 24, 24, 33$ Molekülschwingungen dem Endzustand, während die letzten mit $\Delta \nu = 28$ Molekülschwingungen dem Anfangszustande entsprechen.

In bezug auf den maximalen Wert $\Delta \nu = 42$ können wir nicht aus dieser Regel entscheiden, ob dies Intervall dem Anfangs- oder Endzustand gehört. Da die Linie 5220,5 sich spektrographisch als eine etwas schärfere Komponente auszeichnet, haben wir angenommen, daß diese Linie dem Übergang zwischen den O-Niveaus der Molekülschwingungen entspricht. Die Bildung der N_2 -Komponente nach den so angegebenen Regeln ist in Fig. 3 illustriert. Links sind die Übergänge der beiden Gruppen I und II veranschaulicht.

Es ist von Interesse zu bemerken, daß, was wir eine Komponente nennen, nicht notwendigerweise einem einzigen

Übergang zwischen denselben zwei molekularen Schwingungsniveaus zu entsprechen braucht, sondern vielmehr einer „Sequenz“ mit demselben Wert von $m_2 - m_1$. In dieser Weise



Die Bildung der Komponenten des N₂-Bandes

Fig. 3

läßt sich vielleicht die beobachtete Verbreiterung der Komponenten erklären (vgl. Fig. 3 rechts).

Die N₁ – N₃-Banden und ihre Transformation

§ 8. Wie in früheren Arbeiten erwähnt, hat festes Argon eine spezifische Wirkung auf die N₁-Banden (6), (8), (26), und dies bedeutet eine Änderung der Energieniveausysteme.

Festes Neon dagegen läßt die Lage von N₁ unverändert, bis die Stickstoffkonzentration so gering geworden ist, daß das System den Charakter von Stickstoffpartikeln, die im festen Neon eingebettet sind, besitzt. Dann tritt eine Verschiebung der Linien ein, die man einer Abnahme der Partikelgröße zuschreiben muß. Die b- und c-Komponenten verschwinden

und die Lage der Hauptkomponente entspricht der Wellenlänge 5577,4 ÅE. Unter denselben Bedingungen transformiert sich N_3 zu einer recht scharfen Linie mit der Wellenlänge 6320 ÅE.

Die Transformation ist wahrscheinlich durch Änderung der Molekülschwingungen zu erklären, und eine mögliche Deutung, welche sowohl die Banden des reinen Stickstoffs als die „Grenzlinien“ 5577 und 6320 umfaßt, ist in Fig. 2, links, illustriert. Die beiden Grenzlinien haben denselben Anfangszustand und entsprechen Übergängen zwischen Zuständen ohne Molekülschwingungen (molekulare O-Niveaus).

Die Intervalle der Molekülschwingungen des Anfangs- und Endzustandes sind in der Fig. 2 angegeben.

Setzen wir in der Termformel $c = 15$, so sind die $N_1 - N_3$ -Banden durch die Gleichung

$$(10b) \quad \nu = 17929 - 2121 n_2 + 15 n_2^2 - 190 m_2 + 79 m_1$$

bestimmt.

Die beobachteten Komponenten von N_1 und N_3 entsprechen den folgenden Kombinationen von Quantenzahlen:

		n_2	m_2	m_1
Grenzlinie von N_1 (5577,4)		0	0	0
Grenzlinie „ N_3 (6320)		1	0	0
N_1 „ a		0	0	1
N_1 „ b		0	1	1
N_1 „ c		0	2	1
N_3 „ a		1	1	1
N_3 „ b		1	2	1
N_3 „ c		1	3	1

B. Die ϵ -Familie mit den Untergruppen:

a) Das ϵ -System, b) Die $B - b - b'$ -Serien, c) Die $D - d$ -, $F - f$ -Serien, d) Die α -Serie.

a) Das ϵ -System

§ 9. Die Serien des ϵ -Systems erreichen ihre höchste Entwicklung in festem Argon, das einige Prozent Stickstoff enthält. Unter diesen Umständen beobachtet man Serien, denen die eine (η -Serie genannt) gewöhnlich mit dominierender Stärke auftritt. Diese Serie ist später auch im reinen festen Stickstoff beobachtet.

Das ϵ -System tritt besonders schön und stark im Spektrum des Nachleuchtens auf. Die ϵ -Linien in Argonmischungen bestehen gewöhnlich aus Dubletten, deren Hauptkomponente die kleinste Wellenlänge besitzt.

Spektrogramm Nr. 3 der Fig. 1 entspricht einer Aufnahme aus Oslo von festem Argon mit 5 Proz. Stickstoff. Das ϵ -System und besonders die η -Serie tritt hier mit dominierender Stärke auf.

In festem Neon mit Beimischung von Stickstoff tritt die η -Serie sehr stark auf, aber die übrigen ϵ -Serien sind oft nicht zu beobachten. In diesem Falle bilden die η -Linien Multipletts.

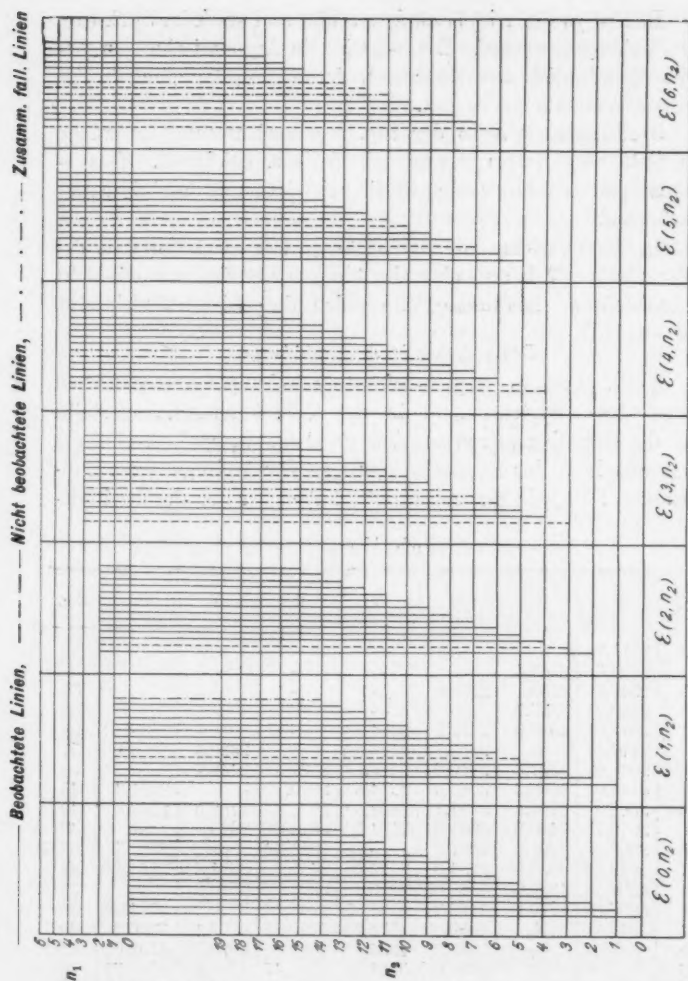
Das ϵ -System in Argonmischungen

§ 10. Die in Argon-Stickstoffmischungen beobachteten Serien des ϵ -Systems sind in der Tab. 4 zusammengestellt. Nur die Hauptkomponenten sind gegeben. n_1 und n_2 sind die Quantenzahlen der Atomschwingungen für Anfangs- bzw. Endzustand. Für jede Horizontalreihe haben wir den durchschnitt-

Tabelle 4

$n_1 \backslash n_2$	0	1	2	3	4	5	6	$\Delta \nu$
0	2111,8	—	—	—	—	—	—	—
1	2223,5	2148,4	—	—	—	—	—	—
2	2340,2	2265,1	2192,5	—	—	—	—	51
3	2469,2	2385,7	—	—	—	—	—	62
4	2612,5	2518,3	2432,2	2354,9	—	—	—	53
5	2770,4	—	2568,7	(2476,6)?	—	2326,4	—	51
6	2947,0	2827,3	2719,2	2616,1 ¹⁾	2531,5	2449,7	—	53
7	3144,0	3008,3	2885,5	2774,8 ¹⁾	2675,7	—	2501,3	45
8	3366,8	3211,3	3071,1	2947,0 ¹⁾	2833,2	2732,5	2639,3	49
9	3619,7	3440,3	3281,8	(3134,5)?	3012,0 ¹⁾	2895,9	—	48
10	3908,4	3701,0	3517,8	—	3211,3 ¹⁾	—	2961,5	55
11	4238,69	3995,65	3784,9	3594,0	3431,3	3281,8 ¹⁾	3148,8 ¹⁾	42
12	4631,73	4339,02	4089,99	3873,0	(3673,7)?	3510,6	—	35
13	5096,01	4740,95	4444,35	4188,05	3963,72	3770,0	3594,0 ¹⁾	38
14	(5647,1)?	N ₂	4860,03	4554,63	4290,85	4062,12	3860,8	39
15	—	—	5355,3	4984,47	4669,79	4398,56	4161,94	42
16	—	—	(5956,0)?	5501,06	5115,47	4791,28	4511,71	40
17	—	—	—	—	5645,78	5253,11	4918,39	39
18	—	—	—	—	(6293)?	5802,12	5397,74	30
19	—	—	—	—	—	—	5970,13	—
20	—	—	—	—	—	—	(6668,1)?	—

1) Linien die mit anderen ϵ -Linien (oder Komponenten von ϵ -Linien) zusammenfallen.



Genauigkeit feststellen. Unter Verwendung der Methode der kleinsten Quadrate erhalten wir die folgende Termgleichung:

$$(11) \quad \begin{cases} \nu_1 = \nu_{11} + 45,4 = 47332 + 1453,1 n_1 - 14,866 n_1^2 \\ \quad \quad \quad - 2923,3 n_2^2 + 14,898 n_2^3 \\ n_1 = 0, 1, \dots 6 \\ n_2 = 0, 1, \dots 20 \end{cases}$$

Fig. 4 gibt für das ϵ -System die Termdarstellung, welche Gl. (11) entspricht. Die Übergänge, wo die entsprechende Linie aus irgendeinem Grunde nicht mit Sicherheit beobachtet ist, sind punktiert. Gl. (11) setzt voraus, daß der Abstand der Komponenten konstant ist. Die Werte von $\Delta\nu$ in Tab. 4 deuten auf eine geringe Abnahme mit steigender Quantenzahl n_2 . Die jetzige Meßgenauigkeit aber gestattet keinen sicheren Schluß über die Realität dieser Änderung der $\Delta\nu$ -Werte.

Tabelle 5

η									
$A - N_1$					$Ne - N_2$				
m_1	λ	λ	$\Delta\nu$	s	m_1	λ	λ	$\Delta\nu$	s
13	5096,01	5084,3	—	3	6	2947,0	2951,2	2.36	2
							2945,0	36	3
							2941,9	36	4
							2938,3	41	5
							2934,5	44	6
							2928,2	2.37	7
12	4631,73	4662,2	5.33	1	5	2770,4	2774,5	2.36	2
		4626,1	2.39	3			2768,9	38	3
		4609,8		5			2766,0	34	4
							2763,4	34	5
							2759,9	46	6
							2752,0	3.35	8
11	4238,69	4268,3	5.35	1	4	2612,5	2614,7	2.30	2
		4237,0	2.30	3			2610,7	34	3
		4226,2		5			2608,4	36	4
							2605,9	36	5
							2603,0	43	6
							2608,0	2.37	7
10	3908,4	3927,0	5.29	1	3	2469,2	(2472,2)	2.30	2
		3904,9	2.38	3			2468,5	35	3
		3993,3		5			2466,4	36	4
							2464,2	50	5
							2461,2		6
9	3619,7	3624,9	2.31	2	2	2340,2	2339,0	(2.87?)	3
		3617,0	2.42	3			2329,5		5
		3606,2		5					
8	3366,8	3364,1	2.41	3	1	2223,5	2220,0	—	3
		3354,9	38	5					
		3350,6		6					
7	3144,0	3148,5	2.33	2					
		3142,0	2.43	3					
		3133,5	4.34	5					
		3120,2		8					

Das ϵ -System in Neon-Stickstoffmischungen

§ 11. In Neon-Stickstoffmischungen tritt — wie erwähnt — meistens nur die η -Serie auf. Die beobachteten Komponenten dieser Serie sind in der dritten Kolonne von Tab. 5 gegeben. Die zweite Kolonne gibt die Hauptkomponenten des Argon-Stickstoffsystems. Die vierte Kolonne gibt die Trennung der Komponente $\Delta\nu$ und die letzte Kolonne enthält die Komponentennummer s . Entsprechende Komponenten haben denselben s -Wert. Die Frequenzen der verschiedenen η -Komponenten sind durch die Gleichung

$$(12) \quad \nu_s = a_s - T''(n_2)$$

gegeben. $T''(n_2)$ ist der Atomschwingungsterm des ϵ -Systems (Gl. 11).

Die für die Komponenten charakteristischen Konstanten a_s sind in der Tab. 6 gegeben. Die letzte Kolonne gibt die Trennung $\Delta\nu_s$ der a_s -Werte.

Tabelle 6

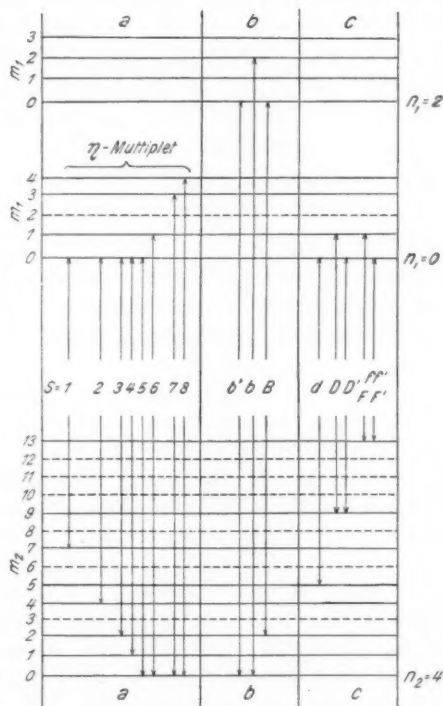
s	a_s	$\Delta\nu_s$
1	47190	
2	47291	3.34
3	47354	2.32
4	47390	36
5	47429	39
6	47475	46
7	47551	2.38
8	47581	30

Die Aufspaltung der η -Serie kann nicht von Rotationen herrühren, indem die η -Serie zum festen Zustand gehört, zweitens ist die Trennung der Komponenten etwa 10 mal größer als die Molekülrotation geben würde.

Eine Aufspaltung der Elektronenterme kann auch nicht die hier beobachtete Multiplizität erklären. Der Endzustand des ϵ -Systems ist — wie wir später sehen werden — mit dem normalen (1S)-Zustand des Stickstoffmoleküles identisch, und selbst wenn der Anfangszustand dreifach wäre, würde man die beobachtete Vielfachheit der Aufspaltung nicht erklären können.

Für die Erklärung der Multiplizität sind wir demnach auf die Schwingungen der molekularen Elemente des Kristallgitters hingewiesen.

Wir sind bis jetzt nicht in der Lage, daß wir die Werte der molekularen Schwingungsquantenzahlen mit Sicherheit feststellen können. Aus Tab. 6 sehen wir, daß die Werte von $\Delta\nu$, annähernd als Multipla einer einzigen Frequenzeinheit



- a) Multiplizität der η -Linien
- b) Bildung der B, b und b' -Series
- c) Bildung der D, d, F und f -Series

Fig. 5

(35 cm^{-1}) angesehen werden können. Jedoch zeigt Tab. 2 eine Andeutung eines Maximums der molekularen Frequenzen. Wäre diese Variation reell, so hätte man ein Mittel, die richtigen molekularen Quantenzahlen (m) aufzusuchen, denn eine der beiden Komponenten (5 und 6), welche den größten Abstand

zeigt, mußte einem Übergang zwischen molekularen O-Niveaus entsprechen. Wir nehmen an, daß die stärkste der beiden ($S = 5$) sowohl am Anfangs- wie am Endzustand die Molekülquantenzahlen $m = 0$ besitzt.

Die Bildung der η -Komponenten, welche dieser Wahl der O-Komponenten entspricht, ist in Fig. 5 Teil a) angegeben.

Für die fundamentale Frequenz ν_e des Elektronenübergangs des ϵ -Systems ergibt sich mit Hilfe von Gl. (5d):

Für Neon-Stickstoffmischungen:

$$\nu_e = 47767 \text{ cm}^{-1}.$$

Für Argon-Stickstoffmischungen:

$$\nu_e = 47864 \text{ cm}^{-1}.$$

Im letzten Falle ist angenommen, daß die Hauptkomponente Übergängen zwischen molekularen O-Niveaus entspricht.

Nun wäre es wohl möglich die Molekülquantenzahlen in der Weise zu wählen, daß sowohl Argon- wie Neonsysteme annähernd gleiche ν_e -Werte geben würden.

Wir haben aber vorgezogen, für jedes System die natürlichste Wahl der m -Werte zu treffen und die Frage offen zu lassen, inwieweit die fundamentale Elektronenfrequenz in Neon- und Argonmischungen die gleiche ist. Wir wissen ja bereits von den Eigenschaften des N_1 -Bandes, daß Argon eine spezifische Wirkung auf die Wellenlänge ausüben kann.

b) $B - b - b'$ -System

§ 12. Das B -System wurde zuerst 1924 (6) im reinen Stickstoff bei der Temperatur von flüssigem Wasserstoff entdeckt. Etwas später wurde es besonders stark bei der Temperatur des flüssigen Heliums beobachtet (26). Aufnahmen von festen Argon-Stickstoffmischungen aus 1927—1928 ergaben ein System von sehr diffusen Linien, das sich von dem B -System nur durch eine geringe Verschiebung der Frequenzen unterscheidet, und es wurde mit (b) bezeichnet (10).

Endlich ergab das Leuchten von festen Neon-Stickstoffmischungen eine Serie (b') von recht scharfen Linien, die sich auch nur durch eine konstante Frequenzverschiebung von der B -Serie unterscheiden. Wegen der viel größeren Schärfe und bedeutenden Linienzahl der b' -Serie könnte die Serienformel

mit einer befriedigenden Genauigkeit bestimmt werden, und es ergab sich:

$$(13) \quad \nu_{\nu} = 48860 - T''(n_2) = \varepsilon(1, n_2).$$

$T''(n_2)$ ist der Schwingungsterm des Endzustandes von dem ε -System, und die b' -Serie ist in der Tat mit der Serie $\varepsilon(1, n_2)$ identisch.

Wenn wir die Beziehung zwischen der b' -Serie und das $B - b$ -System festhielten, gelangten wir zu einer richtigen Seriendarstellung von diesen Systemen, welche der Anordnung der Linien in Tab. 7 zugrunde liegt. Wir gelangten deshalb zu dem Schluß, daß das $B - b$ -System nur als diffuse und modifizierte Form von ε -Serien aufzufassen ist und innerhalb der Fehlergrenze gelten die folgenden Beziehungen:

$$(14) \quad \begin{cases} b'(n) = \varepsilon(1, n) = b(1, n) - 94 = B(1, n) + 77 \\ \varepsilon(2, n) = b(2, n) - 124 = B(2, n) + 47 \\ \varepsilon(3, n) = b(3, n) - 70 = B(3, n) + 101. \end{cases}$$

Tabelle 7

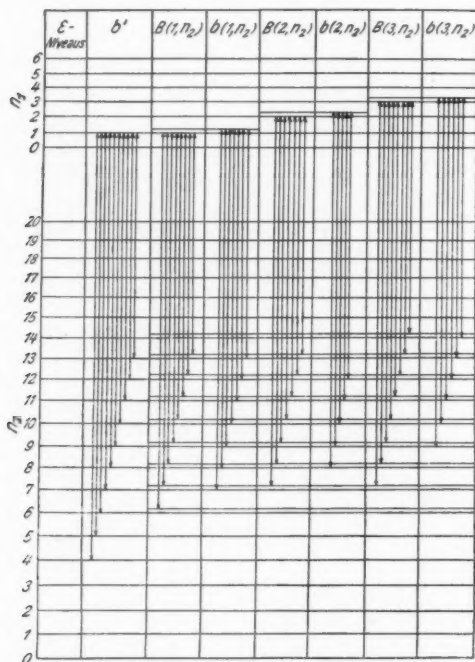
n_2	$n_1 = 1$			$n_1 = 2$		$n_1 = 3$	
	B	b	b'	B	b	B	b
13	4779	(4718)	4719,2	4479	(4473)	4224	4192
12	4332	4307,3	4324,0	4097	4073	3887	3865
11	3992	3970,4	3984,8	3792	3763	3604	3582
10	3696	3676,6	3688,5	3523	3496	3362	3338
9	3439	3417,4	3429,6	3287	3264	3144	3123
8	3210	3191,4	3201,5	3074	3059	2952	—
7	3009	(3003)	3000,3	2892	—	2786	—
6	2838	—	2819,5	—	—	—	—
5	—	—	2657,7	—	—	—	—
4	—	—	2512,9	—	—	—	—

Die Differenz zwischen b , B einerseits und ε andererseits ist für die verschiedenen Serien etwas verschieden. Wegen des diffusen Charakters von B und b kann dies möglicherweise auf Ungenauigkeit der Bestimmung zurückgeführt werden, und man kann für alle drei Serien den Durchschnittswert einführen und man bekommt einfach:

$$(15) \quad \varepsilon(n_1, n_2) = b(n_1, n_2) - 96 = B(n_1, n_2) + 75.$$

Die Differenzen sind wohl auf Molekularschwingungen zurückzuführen, wie es in Figg. 5 Teil b) und 6 graphisch dargestellt

ist. Die Richtigkeit dieser Deutung der $B - b$ -Systeme ist auch dadurch gestützt, daß sie ebenso wie das ϵ -System sehr stark im Spektrum des Nachleuchtens auftreten.



Vollständige Darstellung des $B - b$ -Systems

Fig. 6

c) Die $D - d$ und $F - f$ -Serien

§ 13. In eine Reihe von Versuchen mit festem, reinem Stickstoff, welche in Oslo ausgeführt wurden, entdeckten wir eine sehr markierte Dublettserie, die wir mit $D - D'$ bezeichneten (10). Später ist die Serie auch im Leidener Material gefunden, und hier finden wir im festen Neon mit Spuren von Stickstoff auch eine der D -Serie verwandte Serie d (28). Die beobachteten Wellenlängen der Serien sind in Tab. 8 gegeben.

Tabelle 8

n_2	Flüss. Wasserstoff (Oslo)		Flüss. Helium (Leiden)	
	D	D'	D	d
11	—	—	4271,9	—
10	3934,6	3943,7	3934,4	3954,3
9	3643,4	3649,2	3644,8	3654,0
8	3386,4	3392,3	3388,1	3390,9
7	3160,0	3166,1	3163,9	3161,1
6	2961,6	2966,2	2964,2	2959,0
5	2783,5	2787,1	2784,7	2779,4
4	2624,0	2627,0	2624,1	2618,7
3	2480,0	2482,9	—	—

Für die $D - D'$ -Serie gilt:

$$(16) \quad \nu_D = \nu_{D'} + 48 = 47150 - T''(n_2) = \eta(n_2) - 182$$

$$n_2 = 2, 3 \dots$$

Wo $T''(n_2)$ den unteren ϵ -Term bedeutet. Die Grundfrequenz 47150 unterscheidet sich so wenig von derjenigen der η -Serie, daß der Unterschied auf Molekülschwingungen zurückzuführen ist.

Für die d -Serie gilt annähernd:

$$(17) \quad \nu_d = 45026 - T''(n_2).$$

Diese Deutung aber würde die Einführung eines neuen Elektronenniveaus mit sich führen, was nicht wahrscheinlich ist.

Es wird deshalb angenommen, daß auch die d -Serie denselben Anfangszustand wie die η -Serie besitzt, daß aber die Unterschiede von den η -Linien durch Molekülschwingungen zu erklären ist. Der Zusammenhang zwischen entsprechenden Linien der D -, D' -, d - und η -Serien ist in Fig. 5 Teil *c* illustriert, und in Fig. 7 für sämtliche beobachtete Linien angegeben.

Die Dublettserien $f - f'$ und $F - F'$ sind in festem Neon mit Spuren von Stickstoff beobachtet (28). Die Wellenlängen sind in Tab. 9 gegeben. Diese Serien sind nahe miteinander und mit D und d verwandt, indem $f_4 = F_4$, $f'_4 = F'_4$, $D_8 = f_8$ und $D_6 = F_6$. Diese Beziehungen führen zu der Auffassung, daß die $F - F'$ - und $f - f'$ -Serien sich nur durch Molekülschwingungen von der η -Serie unterscheiden. Eine mögliche Deutung ist in Fig. 7 veranschaulicht. Die enge Verbindung

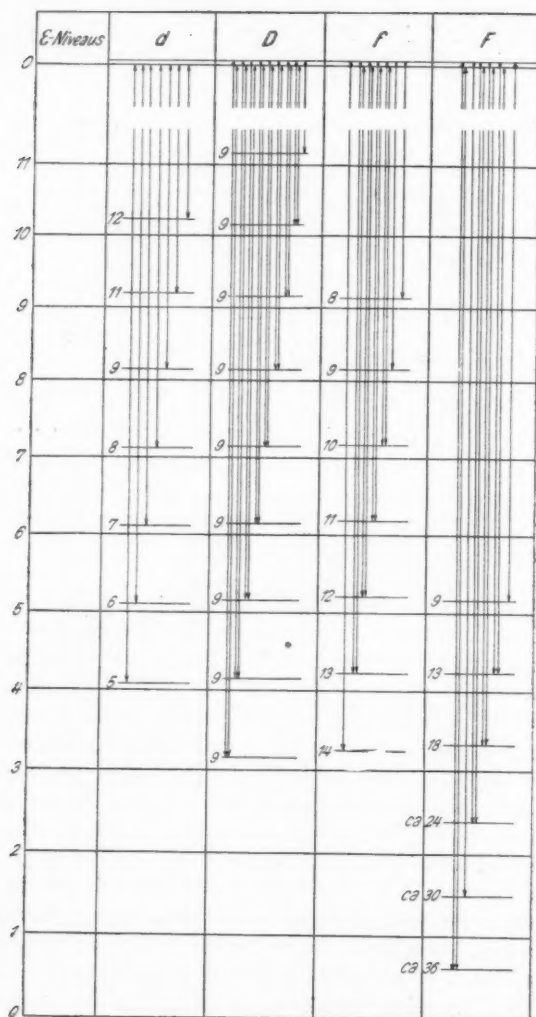
Vollständige Darstellung des *D* - *F*-Systems

Fig. 7

mit der η -Serie, welche unsere Deutung der D -, d -, F - und f -Serien voraussetzt, ist auch dadurch gestützt, daß sämtliche Serien sehr stark im Nachleuchten auftreten.

Tabelle 9

n_2	f	f'	F	F'
9	3636,9	—	—	—
8	3388,4	—	—	—
7	3165,5	3170,4	—	—
6	2970,2	2974,8	—	—
5	2794,2	2798,0	2785,1	—
4	2636,4	2640,4	2636,2	2640,3
3	2494,8?	—	2502,2	2505,3
2	—	—	2380,5	2383,2
1	—	—	2270,6	—
0	—	—	2170,6?	2176,6?

 d) Die κ -Serie

§ 14. Die κ -Serie besteht aus sehr breiten Bänden mit einer recht scharfen Grenze in der Richtung kürzerer Wellen, und ist in Argon mit geringen Mengen Stickstoff beobachtet. Sie klingt recht schnell ab, ist jedoch schwach im Nachleuchterspektrum zu sehen. Die Wellenlängen und Frequenzen des kurzwelligen Endes der Banden sind in Tab. 10 angegeben, und es zeigt sich, daß sie annähernd mit Linien der $\epsilon(4, n)$ -Serie zusammenfallen. Dies deutet darauf, daß die κ -Serie dem ϵ -System angehört. Die breiten Banden lassen sich möglicherweise durch Bildung von Sequenzen von Molekülschwingungsübergängen erklären. Die Ungenauigkeit der Wellenlängenbestimmung gestattet aber keine sichere Deutung.

Tabelle 10

λ	ν	$\Delta \nu$
2672,1	37 424	2063
2532,5	39 487	2211
2398,2	41 698	2142
2281,0	43 840	2192
2172,4	46 032	2193
2073,4	48 225	

Nach der hier vorgeschlagenen Deutung sollte die ganze ϵ -Familie: — die ϵ -, B -, b -, b' -Systeme, die D — d — F — f und κ -Serien — demselben Elektronenübergang angehören.

C. Die ζ -Serie

§ 15. Die ζ -Serie — aus recht scharfen Linien bestehend — ist in Argon-Stickstoffmischungen aller Konzentrationen auch in reinem Stickstoff beobachtet (10). Die Serie ist sowohl in Leiden als in Oslo auf einer Anzahl Platten gemessen.

Die Ergebnisse sind in Tab. 11 gegeben.

Die Leidener Platten ergaben die Formel:

$$18) \quad \left\{ \begin{array}{l} \nu = 33215 - 2335n + 7,4n^2 \\ \text{und die Oslo-Platten:} \\ \nu = 33199 - 2339n + 8,7n^2. \end{array} \right.$$

Tabelle 11

n	Leiden	Oslo	
		λ	$\Delta \nu$
6	5131,0	—	—
5	4593,0	4603,4	—
4	4167,7	4170,5	2255
3	3805,8	3807,4	2287
2	3500,2	3501,9	2291
1	3237,3	3239,7	2311
0	3010,6	3012,2	2331

Die Frequenz der Atomschwingungen ist annähernd dieselbe wie diejenige des Endzustandes des ϵ -Systems. *Wegen des geringen Wertes des Koeffizienten c von etwa 8,0 kann die ζ -Serie nicht durch Übergänge gegen den Endzustand des ϵ -Systems gebildet werden.* Die ζ -Serie tritt stark im Nachleuchten auf und ist deshalb charakteristisch für die feste Form.

D. Die C-Serie

§ 16. Die C-Serie — zuerst im festen Stickstoff bei der Temperatur des flüssigen Heliums beobachtet (26) — besteht aus Dubletten mit konstanter Trennung von 44 cm^{-1} . Die beobachteten Dubletten sind in Tab. 12 gegeben.

Für die C-Serie findet man die Formel:

$$(19) \quad \nu = \nu' + 44 = 26527,4 - 1449,9n + 11,2n^2.$$

Die n -Werte der beobachteten Linien sind in der Tabelle angegeben.

Tabelle 12

n	C	C'	$\nu - \nu'$ cm^{-1}
8	6391,7	6411,5	48
7	5909,0	5925,7	47
6	5486,0	5499,1	43
5	5113,0	5124,0	42
4	4782,9	4792,5	44
3	4488,3	4497,1	43
2	4223,1	4230,5	41
1	3986,0	3993,3	44

44

E. Die A-Familie

a) Die A-Serie

§ 17. Die A-Serie wurde zuerst für festen Stickstoff und Kanalstrahlenanregung beobachtet. Später ist sie auch bei Kathodenstrahlenanregung gefunden. Sie besteht aus diffusen Banden, die eine recht scharfe Grenze an dem kurzwelligen Ende besitzen. Die Lage dieser Grenze läßt sich durch die folgende Gleichung darstellen:

$$(20) \quad \nu = 39\,838 - 1988n + 20n^2$$

Die Koeffizienten dieser Gleichung, besonders der Wert $c = 20$, können keine große Genauigkeit beanspruchen. Die Serie tritt recht stark im Nachleuchten auf, ist also für den festen Zustand charakteristisch.

b) Die α -Serie

§ 18. Die α -Serie wurde zuerst vom festen Argon und Spuren von Stickstoff durch Anregung mit Kanalstrahlen erhalten, tritt aber auch bei Kathodenstrahlenanregung auf. Sie klingt nur langsam ab und gehört demnach der festen Form.

Die α -Serie ist auch im Leuchten von festem Neon beobachtet. Dies zeigt, daß sie nicht von den Edelgasen, sondern von geringen Spuren von Verunreinigungen stammt. Als Verunreinigung kommt in erster Linie Stickstoff, möglicherweise aber auch Sauerstoff in Betracht. Die Linien sind recht scharf und ihre Wellenlänge recht genau feststellbar. In Argon sind die Linien einfach, in Neonmischungen sind sie

Dublette. Die Wellenlängen für festes Argon und festes Neon sind in Tab. 13 gegeben.

Tabelle 13

<i>n</i>	Argon- Mischung Flüssiger H ₂	Neon-Mischung Flüssiges He		
	λ	λ	λ^1	$\nu^1 - \nu$ cm ⁻¹
12	5293,15	—	—	—
11	4881,90	4883,0	4863,8	81
10	4523,26	4525,4	4507,1	90
9	4209,93	4211,9]	4199,4	70
8	3931,64	3935,0	3923,8	72
7	3687,4	3687,4	3678,1	69
6	3464,3	3465,3	3456,5	73
5	3264,1	3264,8	3257,9	65
4	3084,7	3084,2	3078,0	65
3	(2925,9)	2921,4	2916,9	53
2	—	2771,8	—	—
1	2639,3	—	—	—
0	2509,2	—	—	—

Mittel: 69

Die für Argon gemessenen Linien ergeben:

$$(21a) \quad \nu = 39\,847,7 - 1912,2n + 13,8n^2$$

Für die in Neon beobachteten Dublette findet man:

$$(21b) \quad \nu = \nu^1 - 69 = 39\,892 - 1927,3n + 14,75n^2$$

Es handelt sich unzweifelhaft in den beiden Fällen um dieselbe Serie, aber die geringen Unterschiede der beiden Gleichungen dürfen jedoch wohl reell und als eine Wirkung der Edelgase zu erklären sein. Die Ähnlichkeit mit der *A*-Serie deutet darauf, daß die Serie als eine durch Molekülschwingungen modifizierte Form der α -Serie anzusehen ist. Die *A*- und α -Serie entsprechen mit anderen Worten demselben Elektronenübergang.

c) Die ψ -Serie

§ 19. Diese Serie, die durch Anregung von festem Argon mit Kathodenstrahlen entsteht, war erst neulich als Serie erkannt. Einige ihrer Linien sind dieselben, die wir früher unrichtig einer γ -Serie zugeschrieben hatten.

Die Tab. 14 gibt die Linien der ψ -Serie, die meistens aus Tripletten bestehen. Die gegenseitige Entfernung der Triplettkomponenten ist innerhalb der Fehlergrenze konstant, mit dem Durchschnittswert 56 cm^{-1} . Für die Hauptkomponente gilt die Gleichung:

$$(22) \quad \nu = 28\,566 - 1910n + 14,0n^2$$

Tabelle 14

n	s	$\lambda \text{ obs.}$	$\nu \text{ obs.}$	$\Delta \nu$
7	2	6347,9	15 753	128
	0	6296,7	15 881	
	2	5714,8	17 498	59
6	1	5695,8	17 557	
	0	5679,0	17 609	52
5	1	5178,7	19 310	54
	0	5164,3	19 364	
	2	4754,4	21 033	48
4	1	4743,5	21 081	
	0	4728,5	21 148	67

Der Schwingungsterm ist innerhalb der Fehlergrenze mit demjenigen der α -Serie identisch. Die beiden Serien besitzen einen verschiedenen Anfangszustand. Die ψ -Serie ist nicht im Nachleuchten beobachtet. Im Laufe von einer halben Sekunde ist die Serie erloschen.

d) Das $G - G^1$ -System

§ 20. In einigen Versuchen, wo feste Argon-Stickstoffmischungen mit Kanalstrahlen angeregt wurden, zeigte das Spektrum einige Dublettserien, die wir mit $G - G^1$ bezeichneten. Sie waren nicht in den mit rotierenden Phosphoroskop aufgenommenen Spektren des Nachleuchtens zu entdecken. Es ergaben sich drei Dublettserien, für welche die folgende Gleichung gilt:

$$(23) \quad \nu = 44098 + 120p + 2344n_1 - 14n_1^2 - 1897n_2 + 15,5n_2^2.$$

$p = 0,1$ gibt die Dublette.

$n_1 = 0, 1, 3$ gibt die drei Serien.

Es zeigte sich, daß diese Serien mit der sogenannten dritten positiven Stickstoffgruppe oder γ -Banden identisch sind, für welche die Gleichung gilt:

$$(24) \nu = 44072 + 121p + 2352n_1 - 13n_1^2 - 1888,31n_2 + 13,88n_2^2.$$

Die Tatsache, daß das G -System keine Rotationslinien besitzt, bedeutet nicht, daß es notwendigerweise zum festen Zustand gehört, sondern nur daß es einer äußerst tiefen Temperatur entspricht.

Nach Sponer¹⁾ und Hopfield²⁾ ist die dritte positive Gruppe (γ -Banden) auf NO zurückzuführen, und das mußte auch für das G -System gelten.

Das Auftreten von NO-Banden von unseren festen Systemen sind dadurch zu erklären, daß neben Stickstoff auch etwas Sauerstoff als Verunreinigung dem Argon beigemischt ist, und daß die Kanalstrahlen eine Vereinigung von N_2 und O_2 bewirken.

e) Die $E - e$ -Serien

§ 21. Einige Spektrogramme, die in Leiden von festem Stickstoff unter Kanalstrahlenanregung aufgenommen wurden, zeigten eine Serie, die wir mit E bezeichneten. Spektren von festem „reinen“ Argon unter Kanalstrahlenanregung ergaben eine Serie e , die sich von E durch eine konstante Verschiebung entsprechender Linien unterscheidet. Die beobachteten Linien der E - und e -Serie sind in Tab. 15 angegeben.

Tabelle 15

n	λ_E	λ_e	$\nu_e - \nu_E$ cm^{-1}
9	{ 3408,0	—	—
	3404,1	3393,3	94
8	3222,2	3212,1	97
7	3056,3	3048,5	84
6	{ 2911,3	—	—
	2905,7	2897,8	94
5	2766,1	2758,9	94
4	2637,2	2631,5	82

Mittel: 91

1) H. Sponer, Nature 117. S. 81. 1926.

2) Sponer und Hopfield, Phys. Rev. 27. S. 640. 1926.

Die Frequenzen bestimmen sich durch die Gleichung:

$$(25) \quad \nu_e = \nu_E + 91 = 45\,317 - 1885n + 13,8n^2.$$

Man sieht sofort, daß die $E-e$ -Serie und das G -System (γ -Banden) denselben Endzustand aber einen verschiedenen Anfangszustand besitzen.

Die $E-e$ -Serien sind in der Tat identisch mit den sogenannten β -Banden, die nach Sponer und Hopfield ebenfalls dem NO-Molekül angehören.

Für die β -Banden gilt die Gleichung:

$$(25b) \quad \nu_1 = \nu_2 + 88 = 45\,475 - 1888,31n + 13,88n^2.$$

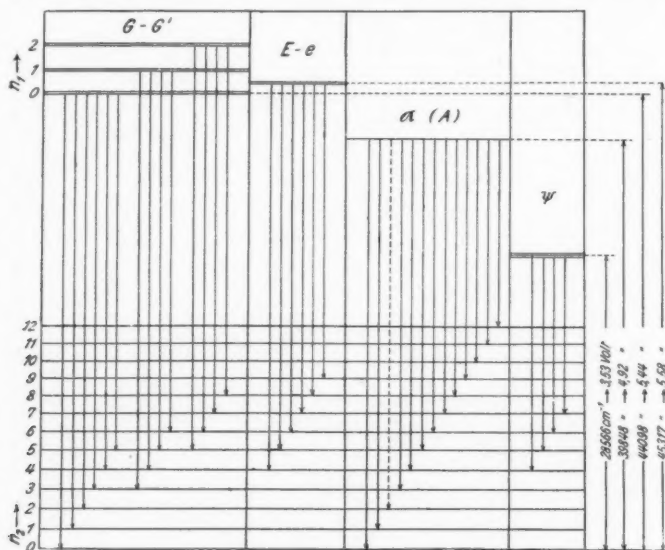
Die Grundfrequenz der β -Banden ist wohl um 158 cm^{-1} größer als diejenige der $E-e$ -Serien. Der Unterschied ist größer als der mögliche Fehler und muß irgendwie damit zusammenhängen, daß die $E-e$ -Serien bei so tiefer Temperatur emittiert sind, daß keine Rotationslinien vorhanden sind. Der Komponentenabstand der β -Dublette ist innerhalb der Fehlergrenze mit der Differenz zwischen entsprechenden Linien der e - und E -Serie identisch. Es ist jedoch bemerkenswert, daß E und e nicht gleichzeitig, sondern in physikalisch recht verschiedenen Systemen auftreten.

Besprechung der A -Familie

§ 22. Vergleichen wir die Termformeln der Serien (A, α, ψ) einerseits mit denjenigen von G und E andererseits, sehen wir, daß das Schwingungsniveausystem des Endzustandes für die beiden Gruppen beinahe gleich ist. Der geringe Unterschied läßt sich durch den Umstand erklären, daß die α - und A -Serie dem festen, während die G - und E -Systeme wahrscheinlich dem gasförmigen Zustand angehören. Die hieraus folgende gegenseitige Beziehung zwischen den Serien der A -Familie ist in Fig. 8 dargestellt. Nun muß ausdrücklich betont werden, daß diese Deutung nicht als sichergestellt angesehen werden darf. Die Tatsache, daß diese Deutung dazu führte, daß die Linien der α -Serie mit der Quantenzahl $n = 0$ anfängt, gibt jedoch eine weitere Stütze für unsere Auffassung.

Die in Fig. 8 ausgedrückte Verwandtschaft der Serien würde mit sich führen, daß man für den festen Zustand neue Elektronenzustände einführen müßte, die für den gasförmigen

Zustand nicht beobachtet sind. Außerdem hatte man anzunehmen, daß die (A , α , ψ) Serien sowohl als die G — E -Serien von NO emittiert werden und müssen demnach durch Spuren von Sauerstoff verursacht werden. Es wird deshalb von Wichtigkeit sein, Versuche mit möglichst reinem Stickstoff anzustellen, um zu sehen ob Spuren von Sauerstoff für die Bildung der Serien der A -Gruppe notwendig sind. In einem



Darstellung der A-Familie

Fig. 8

neulich in Oslo ausgeführten Versuch habe ich zeigen können, daß die α -Serie durch Beimischung mit Luft bedeutend verstärkt wurde, was mit unserer Auffassung im Einklang steht.

F. Die ϑ -Familie

§ 23. Die ϑ — δ - und χ -Serien, die in früheren Arbeiten beschrieben sind (6, 10), sind besonders stark in festem Argon, das jedoch sicher etwas Stickstoff als Verunreinigung enthält. Neulich haben wir Aufnahmen von festem Argon in Oslo

vorgenommen, wo noch eine vierte Serie π beobachtet worden ist. Außerdem zeigen diese Platten eine Aufspaltung der ϑ - und δ -Linien. Die ϑ -Linien zeigen teilweise Dublette, teilweise Triplette, die δ -Linien nur Dublette. Eine von den Oslo-Aufnahmen ist in Nr. 2 Fig. 1 gezeigt.

Festes Neon mit Spuren von Stickstoff gibt einige Linien, die innerhalb der Fehlergrenze mit derjenigen der δ -Serie zusammenfallen. Dies würde bedeuten, daß die Serien der ϑ -Familie nicht von dem Edelgas, sondern von Verunreinigungen stammen. Wegen der großen Stärke ist zu vermuten, daß sie dem lebhaft anregbaren α -Stickstoff gehören.

Aufnahmen des Nachleuchtspektrums mittels eines rotierenden Phosphoroskops hatten keine Linien der ϑ -Familie ergeben, obwohl sie im Spektrum des direkten Lichtes mit dominierender Stärke vorhanden waren. Hieraus müssen wir aber nicht den Schluß ziehen, daß die Serie der ϑ -Familie nicht dem festen Zustand gehört, es bedeutet nur, daß die Abklingungszeit sehr gering ist.

Die beobachteten Linien der ϑ -, δ -, π - und χ -Serien sind in Tab. 16 gegeben.

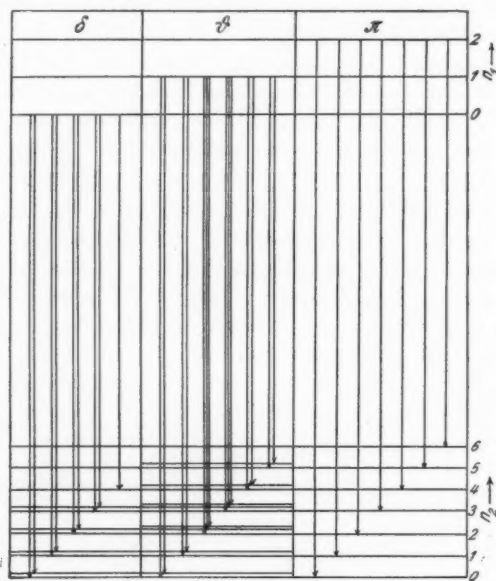
Tabelle 16

n	s	ϑ		δ		π	χ
		λ	$\Delta \nu_2$ cm ⁻¹	λ	$\Delta \nu_2$ cm ⁻¹	λ	λ
6		—	—	—	—	6560,8	—
5	1	6653,5	67	—	—	—	—
	0	6623,8		—		5962,6	—
4	2	6043,5	80	—	—	—	—
	0	6014,3		6710,5		5462,5	4719,0
3	2	5525,3	31	—	50	—	—
	1	5515,7		6096,0		—	—
	0	5499,7	53	6077,7		5035,4	4398,6
	2	5080,9	24	—		—	—
2	1	5074,6		5563,7	54	—	—
	0	5061,2		5546,8		4665,4	4115,1
1	1	4695,2	62	5109,3	54	—	—
	0	4681,6		5095,2		4340,8	3863,7
	1	4363,0	58	4718,8	55	—	—
0	0	4351,9		4706,5		4056,4	—

Die δ -, ϑ - und π -Serien lassen sich zu dem folgenden System zusammenfassen:

$$(26) \quad \nu = 21246 + 1758 n_1 - 28 n_1^2 - 1632 n_2 + 11 n_2^2$$

Die Serien δ , ϑ und π entsprechen $n_1 = 0, 1$ und 2 und ihre Bildung ist aus Fig. 9 ersichtlich.



Niveaudarstellung des ϑ -Systems
Fig. 9

Für die Elektronenfrequenz finden wir:

$$\nu_e = 21168 \text{ cm}^{-1} = 2,612 \text{ Volt.}$$

Die χ -Serie, welche durch die Gleichung

$$(27) \quad \nu = 27501 - 1632,4 n + 11 n^2$$

gegeben ist, gehört nicht zu dem $\delta - \vartheta - \pi$ -System, scheint aber mit diesem nahe verwandt zu sein. In der Tat gilt die folgende Beziehung:

$$(28) \quad \nu_\chi - \nu_\delta = 4525 + 11 n,$$

deren physikalische Bedeutung jedoch nicht klar ist.

Kapitel IV:

Die Intensitätsverteilung innerhalb des Seriensystems

Allgemeine Betrachtungen

§ 24. Wie in früheren Arbeiten (7, 8) erwähnt ist, kann man die Intensitätsverteilung der Linien innerhalb eines Seriensystems durch einen Ausdruck von der folgenden Form darstellen:

$$S = \gamma P_1(n_1) \cdot P_2(n_1, \Delta n) \\ \Delta n = n_2 - n_1.$$

$P_1(n_1)$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Anfangszustand mit Quantenzahl n_1 im Übergangs Augenblick existiert, und $P_2(n_1, \Delta n)$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei dem Übergang von einem Anfangszustand n_1 ein Endzustand erreicht wird, wo die Schwingungsquantenzahl mit Δn vergrößert ist. Es ist zu erwarten, daß die $P_1(n_1)$ -Funktion von den Anregungs- und sonstigen Versuchsbedingungen abhängt. Dies findet man durch die Beobachtungen bestätigt, denn die relative Intensität, mit welcher die verschiedenen Serien eines Systems auftreten, ist bedeutenden Änderungen unterworfen. So findet man z. B., daß in Neonymischungen die η -Serie gegenüber den anderen Linien des ϵ -Systems viel mehr dominiert als in den Argonmischungen. In Argonmischungen finden wir, daß die η -Serie gegenüber den übrigen ϵ -Serien mit wachsender Stickstoffkonzentration stärker wird. Auch die Funktion $P_1(n_1, \Delta n)$ scheint von den Versuchsbedingungen abzuhängen. So findet man, daß die relative Intensität von den Banden N_1 und N_3 , welche denselben Anfangszustand besitzen, bedeutende Schwankungen aufweisen. Jedoch scheint die Intensitätsverteilung innerhalb eines Seriensystems gewisse Regelmäßigkeiten aufzuweisen.

Für Bandenspektren gasförmiger Systeme hat Birge¹⁾ die folgende empirische Regel gefunden:

Die Intensitätsverteilung innerhalb einer Serie (gegebener n_1) zeigt gewöhnlich zwei Maxima. Ordnen wir die Linien in einer (n_1, n_2) -Ebene, wo n_2 Abszisse, n_1 Ordinate sind, so

1) T. Birge, Phys. Rev. 25. S. 240. 1925.

werden nach Birge die maximalen Intensitäten auf einer parabelähnlichen Kurve liegen.

Von gewissen Gesichtspunkten von Franck ausgehend, hat Condon¹⁾ eine theoretische Begründung der Birgeschen Intensitätsregel gegeben, und er hat auch eine Theorie entwickelt, die gestattet, die Kurve der maximalen Intensitäten in der (n_1, n_2) -Ebene zu konstruieren. Die Theorie gründet sich auf die folgenden Annahmen:

1. Der Zentrenabstand r und das entsprechende Moment p_r wird bei Elektronensprung ungeändert gelassen. Nach dem Sprung herrscht gewöhnlich eine geänderte Potentialfunktion und entsprechend geänderter Zentrenabstand der Atome. Gegenüber dem Endzustand wird gewöhnlich eine Schwingung mit den Anfangswerten r und p_r einer veränderten Schwingungsquantenzahl entsprechen.

2. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Elektronenübergang bei einer bestimmten Schwingungsphase stattfindet, ist am größten, wenn die Geschwindigkeit 0 ist, also bei maximaler und minimaler Zentrenentfernung.

3. Die Quantenzahlen (n_2) , welche für einen bestimmten n_1 -Wert die maximale Übergangswahrscheinlichkeit und deshalb die größte Intensität geben, lassen sich folgendermaßen bestimmen. Im Augenblick der größten Übergangswahrscheinlichkeit verschwindet in Anfangs- und Endzustand die kinetische Energie, und die potentielle Energie W ist durch Ausdrücke von der Form:

$$(29) \quad W_1 = \varphi'(r_0' - r') = a' + b'n_1 - c'n_1^2$$

$$(30) \quad W_2 = \varphi''(r_0'' - r'') = a'' + b''n_2 - c''n_2^2$$

für Anfangs- bzw. Endzustand gegeben. Ein gegebener n_1 -Wert entspricht zwei Werten von r' , wovon der eine (r_1') größer, der andere (r_2') kleiner als r_0' sind. Der r -Wert bleibt bei dem Elektronenübergang unverändert und im Endzustand nimmt die potentielle Energie die Werte $\varphi''(r_0'' - r_1')$ und $\varphi''(r_0'' - r_2')$ an, und die gemäß Gleichung (30) entsprechenden Quantenzahlen n_2 sollte die Linien maximaler Intensität der beobachteten Serien (n_1 -Wert) angeben.

1) Edward Condon, Phys. Rev. 28. S. 1182. 1926.

**Numerische Bestimmung der Energiefunktionen
und Zentrenabstände**

§ 25. Die potentielle Energie ergibt sich aus Gleichung (1), wenn x durch $(r_0 - r)$ ersetzt wird. Dieser Ausdruck ist nur als eine Entwicklung der Potentialfunktion um die Gleichgewichtslage, wo nur die beiden ersten Glieder mitgenommen sind, anzusehen. Die Koeffizienten ω und λ sind durch Gleichung (2) und (5) aus den gemessenen Größen b und c bestimmbar.

Bei gasförmigen Systemen hat man noch eine Größe α , welche die Koppelung zwischen Schwingungen und Rotationen bestimmt, und dies ermöglicht, noch ein drittes Glied in der Entwicklung der Energiefunktion zu bestimmen.

Für gasförmige Systeme kann man weiter für jeden Elektronenzustand den entsprechenden Zentrenabstand mittels Rotationstermen direkt bestimmen. Im Falle des festen Stickstoffs kennt man nur den Zentrenabstand des normalen molekularen Elements aus den röntgenometrischen Bestimmungen der Kristallstruktur. Um annähernde Werte für r zu bekommen, werden wir annehmen, daß die molekularen Elemente des festen Zustandes sich analog den Gasmolekülen verhalten. Für den gasförmigen Zustand hat man empirisch gefunden, daß r annähernd als eine eindeutige Funktion der Schwingungsfrequenz ω (oder der Koeffizienten b) angesehen werden kann. Nimmt man an, daß diese Funktion auf den festen Zustand überführbar ist, kann man aus den bekannten Schwingungsfrequenzen den Zentrenabstand bestimmen.

Einige Werte für r und ω , die für das folgende von Bedeutung sind, sind in Tab. 17 gegeben.

Die Zahlen der ersten Linie entsprechen dem normalen Zustand des Stickstoffmoleküls.

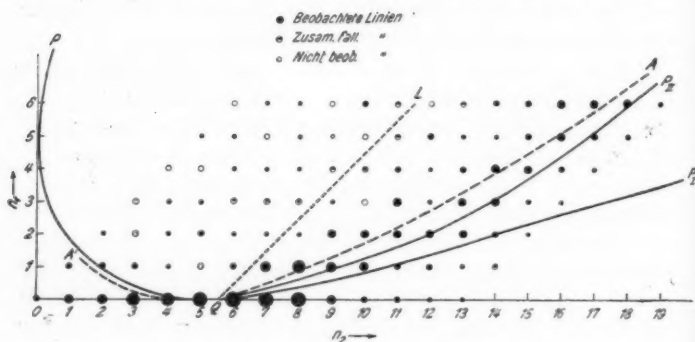
Tabelle 17

ω	r_0
2345	1,10 ÅE
2019	1,16 „
1718	1,216 „

Anwendung der Condonschen Theorie auf das ϵ -System

§ 26. Die Intensitätsverteilung innerhalb des ϵ -Systems, wie sie aus den Aufnahmen für Argon- und Stickstoffmischungen hervorgeht, ist in Fig. 10 durch ein (n_1, n_2) -Diagramm dargestellt. Die Intensität, wie sie sich direkt aus den Spektrogrammen schätzen läßt, ist durch Kreise verschiedenen Durchmessers angegeben.

Ausgefüllte und nicht ausgefüllte Kreise entsprechen beobachteten bzw. nicht beobachteten Linien, halb ausgefüllte Kreise bezeichnen solche Linien, die mit anderen annähernd zusammenfallen. Die Maxima liegen auf einer Kurve AQA' .



Intensitätsverteilung im ϵ -System

Fig. 10

Durch das im vorigen Paragraph beschriebene Verfahren erhält man für die potentielle Energie für den Endzustand bzw. Anfangszustand:

$$(31a) \begin{cases} W_2 = 10^5 h c [5,64 (1,10 - r'')^2 + 10,4 (1,10 - r'')^3] \\ W_1 = 10^5 h c [2,22 (1,256 - r')^2 + 4,09 (1,256 - r')^3] \end{cases}$$

$$(31b) \begin{cases} r \text{ ist in } \text{\AA} \text{E gemessen. Die Werte von } r_0'' \text{ und } r_0' \\ \text{sind mit Hilfe von Tab. 17 bestimmt.} \end{cases}$$

Diese Ausdrücke gelten nur annähernd für kleine Abweichungen $(r_0 - r)$ von der Gleichgewichtslage. Wir haben ein Maximum für $r_0 - r = 0,36 \text{ \AA} \text{E}$ und eine Quantenzahl $n_2 = 11$. Oberhalb des Maximums sollten keine Schwingungen

entstehen. In der Tat aber geht n_2 bis 20. Dies zeigt, daß unsere Gleichungen (31) mit nur zwei Gliedern für höhere n_2 -Werte durchaus versagen.

Um die Gültigkeit der W -Formel zu erweitern, werden wir zu der Gleichung (1) noch ein Glied hinzufügen und wir setzen:

$$(32) \quad \frac{W}{hc} = k'(r_0 - r)^2 + \lambda'(r_0 - r)^3 + \kappa(r_0 - r)^4.$$

Die Größe κ läßt sich aber nicht direkt aus den Beobachtungen berechnen.

Wir können aber annehmen, daß die relative Größe der Koeffizienten für analog gebaute Moleküle ähnlich ist und daß die für gasförmige Moleküle gefundenen κ -Werte auf die molekularen Elemente fester Systeme überführbar sind.

Für gasförmige CO-Moleküle findet Condon $\kappa = 1,5 \lambda'$. Wenden wir diese Beziehung auf die molekularen Elemente von festem Stickstoff an, bekommen wir:

Für den Endzustand . . $\kappa = 15 \cdot 10^5$.

Für den Anfangszustand $\kappa = 6 \cdot 10^5$.

Um die Wirkung von einer Variation von κ zu sehen, haben wir die Rechnung auch für $\kappa = 2 \lambda'$ durchgeführt. Endlich haben wir den Wert von κ gefunden, der gerade so groß ist, daß die Energiefunktion kein Maximum besitzt.

Die Bedingung dafür ist:

$$(33) \quad \kappa \leq \frac{9}{32} \frac{\lambda'^2}{k'}.$$

Für das ϵ -System ergibt sich:

Für den Endzustand . . $\kappa \leq 5,4 \cdot 10^5$.

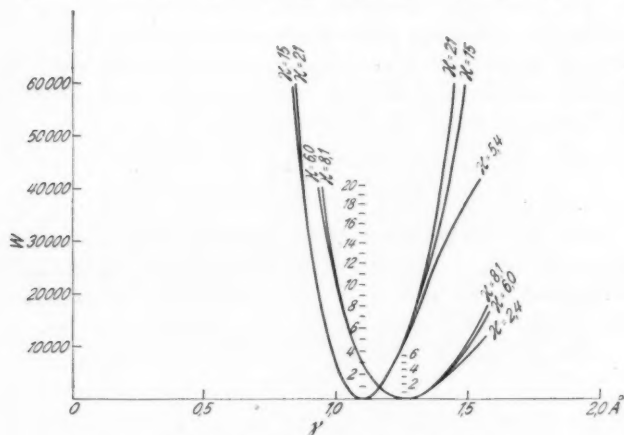
Für den Anfangszustand $\kappa \leq 2,4 \cdot 10^5$.

Die Energiefunktion für das ϵ -System ist in Fig. 11 dargestellt. Wir sehen, daß die verschiedenen κ -Werte erst für größere $(r - r_0)$ -Werte (große Quantenzahlen) merkliche Abweichungen geben. Von diesem Diagramm kann man, wie Condon gezeigt hat, durch einfache Konstruktion für jeden n_1 -Wert die beiden n_2 -Werte bestimmen, welche die maximale Intensität der (n_1) -Serie besitzen sollten.

Die Ergebnisse sind in Tab. 18 und in Fig. 10 gegeben.

Tabelle 18

n_1	n_2					
	Theorie				beobachtet	
	I		II			
0	4,5	4,5	4,5	4,5	5	5
1	11	2	9	2	8	2
2	14	1	12	1	11	—
3	17	0,5	14	0,5	13	—
4	23	0,2	15,5	0,2	14,5	—
5	—	0	17	0	16	—
6	—	0	18	0	17	—



Energiekurven für das s-System

Fig. 11

Die Kolonne I entspricht den beiden größten κ -Werten ($1,5\lambda'$ und $2\lambda'$), welche praktisch auf dieselben Quantenzahlen maximaler Intensität führen. Kolonne II entspricht dem durch Bedingung (33) bestimmten κ -Werte, und diese führt, wie wir sehen, zu einer sehr befriedigenden Übereinstimmung mit der beobachteten Intensitätsverteilung.

In Fig. 10 gibt die Kurve QA in (n_1, n_2) -Ebene die beobachtete Lage der Maxima. Die Kurve P_1QR entspricht den

κ -Werten $\kappa = 2\lambda'$ und $\kappa = 1,5\lambda'$. Die Kurve $P_{11}QR$ entspricht den κ -Werten, welche die Bedingung (33) erfüllen, und sie geht in der Tat durch den Bereich größter Intensität.

Für die η -Serie ($n_1 = 0$) gibt die Theorie sowohl als die Beobachtungen nur ein Maximum. Für die übrigen Serien sollte man Maxima für zwei n_2 -Werte erwarten. In der Tat findet man für die Serie $n_1 = 1$ ein zweites Maximum für $n_2 = 2$. Für die Serien, für welche $n_1 \leq 2$, läßt sich das zweite Maximum nicht finden. Für diese Maxima würde $n_1 > n_2$ sein, aber dies widerspricht der aus den Beobachtungen gefundenen Auswahlregel, nach welcher

$$(34) \quad n_2 - n_1 \leq 0.$$

Nun gibt wohl auch die Theorie, daß in der (n_1, n_2) -Ebene die Linie $n_1 = n_2$ minimale Intensität geben sollte. Während wir nur auf der einen Seite diese diagonalen Spektrallinien beobachteten, so fordert die Theorie, daß auch die Linien auf der anderen Seite ($n_1 > n_2$) vorhanden sein sollen. Da die Linien größter Stärke sehr weit im Ultraviolett reichen, ist es nicht ausgeschlossen, daß Linien, für welche $n_1 > n_2$ ist, auch wirklich existieren. Jedenfalls gilt für das ϵ -System die folgende Regel: Die Wahrscheinlichkeit eines Überganges ist für maximale Entfernung ($r - r_0$) viel größer, als wenn die Atome des Molekülsystems die Minimalentfernung passieren.

Die Theorie von Condon hat also eine recht befriedigende Erklärung für die Hauptzüge der Intensitätsverteilung des ϵ -Systems gegeben.

Nach Condon hängt die Intensitätsverteilung wesentlich von Atomentfernungen und Schwingungsfrequenzen im Anfangs- und Endzustand ab. Hierdurch ist eine Möglichkeit gegeben, aus der Intensitätsverteilung gewisse Schlüsse auf die Eigenschaften der Anfangs- und Endzustände zu ziehen, welche für die Identifikation der Elektronenniveaus von Bedeutung sein können.

Wir werden hier besonders die folgenden Regeln hervorheben:

1. Eine prinzipale Schwingungsserie ($n_1 = 0$) zeigt nur ein Intensitätsmaximum, und falls dies einem großen n_2 -Wert

entspricht, ist zu schließen, daß bei dem Elektronensprung eine bedeutende Änderung des Zentrenabstands und der Schwingungsfrequenz stattfindet.

2. Serien, für welche $n_1 > 0$ ist, geben Intensitätsmaxima für zwei n_2 -Werte. Sind diese beiden Werte weit entfernt, sollte der Anfangs- und Endzustand recht verschiedenen Atom-entfernungen und Schwingungsfrequenzen entsprechen.

Ist r_0' annähernd gleich r_0'' ($\omega' = \omega''$), fallen die beiden Maxima zusammen, und es gilt annähernd $(n_2)_{\max} = n_1$.

3. Für das ϵ -System fanden wir, daß die Übergangswahrscheinlichkeit größer bei maximaler als bei minimaler Entfernung der Atome ist. Soweit dieser Satz gilt, muß man in den Fällen, wo ω' größer als ω'' ist, erwarten, daß die Maxima für die größeren n_2 -Werte stärker als diejenigen der kleineren n_2 -Werte herauskommen. Dies ist einfach aus der Condonschen Konstruktion der Quantenzahlen maximaler Intensität zu entnehmen.

Bemerkungen für die Funktion $P_1(n_1)$

§ 27. Wie schon bemerkt, gibt die $P_1(n_1)$ -Funktion der Gleichung (29) die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das System im Anfangszustand die Schwingungsquantenzahl n_1 besitzt. Empirisch läßt sich die Funktion $P_1(n_1)$ in jedem Falle in der Weise auswerten, daß man die Intensitätssumme (S) sämtlicher Linien einer (n_1) -Serie bildet. Die Größe S gibt ein relatives Maß für die $P_1(n_1)$ -Funktion.

Für ein gegebenes System wird die $P_1(n_1)$ -Funktion u. a. von dem Weg abhängen, durch welchen die Anfangszustände erreicht sind. So ist zu erwarten, daß, wenn der Anfangszustand durch einen Absorptionsvorgang von einem tieferen Niveau erreicht ist, die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten (n_1) -Zustandes eine andere wird, als wenn derselbe Zustand durch vorhergehende Emission von einem noch höheren Niveau erreicht ist. Ist die Emission von reinen Schwingungsquanten möglich, wird auch die $P_1(n_1)$ -Funktion von der durchschnittlichen Lebensdauer des betreffenden Elektronenniveaus abhängen. Eine Vergrößerung der Lebensdauer wird die Bildung von Serien mit kleinen n_1 -Werten begünstigen.

In dieser Weise läßt sich vielleicht die Tatsache erklären, daß unter Umständen für das ϵ -System nur die η -Serie ($n_1 = 0$) vorkommt.

In einigen früheren Arbeiten (5), (7), (8) bin ich zu der Ansicht gekommen, daß durch den Erregungsprozeß keine Schwingungsenergie dem System direkt zugeführt wird. Dies erklärte die Tatsache, daß in mehreren Fällen von einem bestimmten Elektronenniveau nur eine einzige Serie entsteht.

Wenden wir diesen Satz auf das ϵ -System an, so können wir unter Zuhilfenahme der Condonschen Annahme eine theoretische Begründung für die Begrenzung des ϵ -Systems geben.

Wie wir sehen werden, ist der Endzustand des ϵ -Systems mit dem normalen Zustand der molekularen Elemente des festen Stickstoffs identisch.

Ein solches schwingungsloses Atoppaar mit Zentrenabstand $\gamma_0'' = 1,10 \text{ \AA}$ wird von einem elektrischen Strahl getroffen und in den oberen ϵ -Zustand überführt. Hierdurch soll nach dem von mir aufgestellten Satz keine Schwingungsenergie entstehen. Nach Condon aber wird der Zentrenabstand beibehalten, und dies besagt, daß die Atome etwa $0,156 \text{ \AA}$ von dem neuen Gleichgewichtszustand entfernt sind. Sie fangen an, Schwingungen auszuführen, welche einer Schwingungsquantenzahl von 5–6 entsprechen. Durch Emission von Schwingungsquanten kann die so gebildete Initialschwingung vor dem Elektronensprung abklingen, und in der Weise bilden sich Anfangszustände der kleineren n_1 -Werte.

Nach diesen theoretischen Überlegungen sollte das ϵ -System nur Serien, für welche $n_1 < 6$ besitzen, und dies stimmt in der Tat mit den Beobachtungen. Das ϵ -System hört recht plötzlich bei $n_1 = 6$ auf.

Kapitel V:

Die Elektronenterme der Serien des festen Zustandes

Versuchsergebnisse

§ 28. Nach der in Kap. III behandelten Klassifikation der Serien umfassen sie zwei Hauptgruppen, nämlich:

1. Serien, welche wahrscheinlich der α -Form des festen Stickstoffs zuzuschreiben sind, und

2. eine Gruppe, welche wahrscheinlich von NO emittiert wird.

Die erste Gruppe besteht aus den N_1 — N_2 -Banden, der ϵ -Familie, den C - und ζ -Serien und der ϑ -Familie, die zweite Gruppe aus den G - und E -Systemen und den Serien A , α , ψ . Von diesen gehören wahrscheinlich das G - und das E -System dem gasförmigen Zustand an.

Die Energiewerte der Elektronenübergänge, welche unsere Gruppierung der Serien voraussetzt, sind in Tab. 19 zusammengestellt. Die Tabelle enthält auch die Schwingungskonstanten b und c für den Anfangs- und Endzustand, und die beiden letzten Kolonnen geben die Trennungsenergien des Anfangs- (D') und Endzustands (D''), wie sie durch Gleichung (7) berechnet sind.

Tabelle 19

Band-system	ΔE_e		b''	c''	b'	c'	D'' Volt	D' Volt
	cm^{-1}	Volt						
N_1	17929	2,212	2121					
N_2	19155	2,364	2329					
ϵ	47815	5,900	2323,3	14,898	1453,1	14,866	11,17	4,37
ζ	33207	4,098	2337	8,0			21,06	
C	26527	3,273	1450,0	11,2			5,79	
ϑ	21168	2,612	1632,0	11,0	1758	28	7,47	3,405
α -Argon	39848	4,920	1912,2	13,8			8,02	
α -Neon	39892		1927,3	14,75				
ψ -Argon	28566	3,525	1910	14,0			7,56	9,81
G	44218		1897	15,5	2344	14,0		
e	45317		1885	13,8				

Das Elektronenniveausystem des festen Stickstoffs und die Termsymbole

§ 29. Wenn man die Schwingungsterme der Serien sowohl für Anfangs- als für Endzustand kennt, hat man ein Mittel, das Elektronenniveausystem auf empirischem Wege zu konstruieren, indem man oft finden wird, daß der Anfangsterm eines Systems mit dem Endterm eines zweiten identisch ist. Bei den Systemen, die dem festen Stickstoff zugeschrieben sind, ist dies Verfahren recht beschränkt, indem man in mehreren Fällen nur den Endterm kennt.

Das ϵ -System mit den daran geknüpften Serien ist am besten bekannt, und dieses System bildet in der Tat die Basis unserer Deutung der Elektronenübergänge.

Der Endterm des ϵ -Systems ist dem Endterm der ultravioletten Schwingungsserie des gasförmigen Stickstoffs annähernd gleich, und infolgedessen besitzen auch dieses ultraviolette Seriensystem und das ϵ -System dieselbe Trennungsenergie D'' von etwa 11,2—11,5 Volt.

Hieraus kann man wohl mit Sicherheit schließen, daß der Endzustand des ϵ -Systems mit dem Normalzustand der molekularen Elemente des festen Stickstoffs identisch ist. Es ist jedoch zu bemerken, daß die durch den oszillatorischen Endterm bestimmte Trennungsenergie nicht mit der eigentlichen Dissoziationsenergie des normalen molekularen Elements zusammenfällt.

Nach neueren Untersuchungen von G. Herzberg¹⁾, T. Birge²⁾, R. S. Mulliken³⁾ und E. W. Samson⁴⁾ sollte die Dissoziationsenergie des Stickstoffmoleküls zwischen 8,5 bis 9 Volt liegen, und wir werden einen Wert von 8,8 Volt als wahrscheinlich annehmen.

Der größere Wert der Trennungsenergie, welcher dem oszillatorischen Endterm des ϵ -Systems entspricht, ist dadurch zu erklären, daß nach der Trennung die Atome nicht im unangeregten Zustand sind.

Die gesamte Energie, welche für die Anregung der getrennten Atome zur Verfügung steht, beträgt:

$$D'' - 8,8 = 2,37 \text{ Volt.}$$

Nun wissen wir in der Tat, daß das Stickstoffatom eine Anregungsstufe (2D) von 2,37 Volt besitzt. Die Übereinstimmung zwischen diesem Wert und dem aus den Dissoziationsenergien berechneten ist in der Tat größer als die Genauigkeit der Messungen. Sie deutet jedoch darauf, daß das eine der durch Schwingungen getrennten Atome in einen 2D -Zustand von 2,37 Volt überführt wird.

1) G. Herzberg, Nature **122**. S. 505. 1929.

2) T. Birge, Phys. Rev. **34**. S. 1062. 1929.

3) R. S. Mulliken, Nature **122**. S. 842. 1929.

4) E. W. Samson, Phys. Rev. **34**. S. 747. 1929.

Aus dieser Festsetzung des ϵ -Systems folgt, daß man für festen Stickstoff ein Elektronenniveau anbringen muß, das in einer Höhe von 5,9 Volt über dem Grundzustand liegt.

Aus Tab. 19 ersieht man, daß der Endterm der *C*-Serie annähernd mit dem Anfangsterm des ϵ -Systems zusammenfällt. Dies würde ein drittes Niveau bestimmen, daß 9,17 Volt über dem Grundniveau liegt.

Da man den Schwingungsterm des oberen *C*-Zustandes nicht kennt, hört hiermit die rein empirische Festlegung des Elektronenniveaus auf.

Um die Energieniveaus der übrigen Seriensysteme zu bestimmen, muß man theoretische Überlegungen zu Hilfe nehmen.

Eine quantitative Berechnung der Anregungsstufen von Gasmolekülen oder molekularen Elementen des festen Zustandes fehlt noch. Dagegen sind wir durch Arbeiten von Hund¹⁾, Mulliken²⁾, Birge³⁾ u. a. in der Lage, daß wir für molekulare Gebilde die möglichen Anregungsstufen und ihre Termsymbole angeben können.

Wie Birge gezeigt hat, läßt sich eine ausgedehnte Analogie zwischen den Elektronentermen gewisser Moleküle und denjenigen „entsprechender“ Atome aufstellen.

Moleküle wie N_2 und CO denkt man sich mittels eines äußeren Elektronensystems von 10 Elektronen vereinigt, welches aus einer inneren Achterschale und zwei äußeren Valenzelektronen besteht. Die Elektronenterme sollten demnach den zweiwertigen Atomen wie Mg, Ca analog sein.

In ähnlicher Weise sollte man erwarten, daß die Elektronenterme des NO-Moleküls denjenigen von Al ähnlich sind.

Einen weiteren Anhaltspunkt für die Deutung der molekularen Elektronenübergänge hat man in der folgenden von Birge⁴⁾ ausgesprochenen empirischen Regel: „Die Werte für ω der molekularen Elektronenbahnen, für welche man Termsymbole angeben kann, deuten darauf hin, daß für Moleküle wie N_2 , CO und NO usw. alle *S*-Niveaus *große* und recht kon-

1) F. Hund, Ztschr. f. Phys. 51. S. 759. 1928.

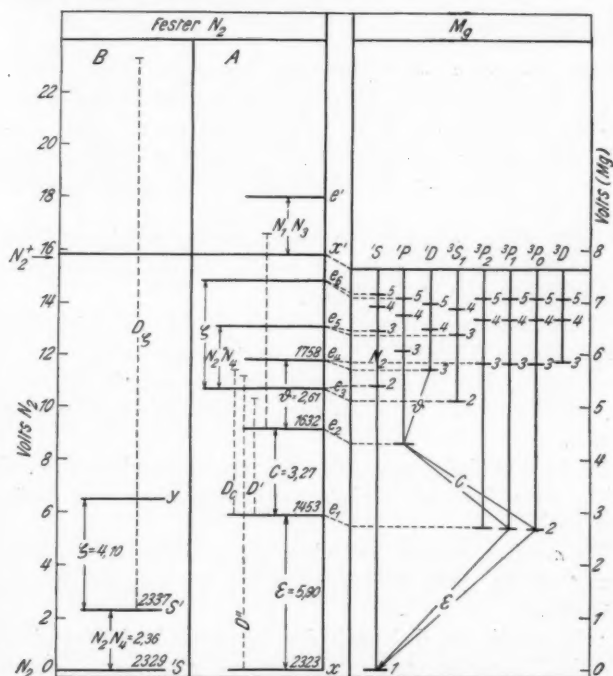
2) R. S. Mulliken, Phys. Rev. 32. S. 186. 1928.

3) T. Birge, Phys. Rev. 28. S. 1157. 1926.

4) T. Birge, Bulletin of the National Research Council Nr. 57, S. 241. 1926.

stante ω -Werte, die P -Niveaus kleinere und die D -Niveaus noch kleinere ω -Werte geben.“

Hierzu kann man noch die früher erwähnten Beziehungen zwischen den ω -Werten und der Intensitätsverteilung im Bandenspektrum zu Hilfe nehmen.



Elektronenniveaus des festen Stickstoffs

Fig. 12

Eine Deutung der Elektronenübergänge für die Serien des festen Stickstoffs, welche die Analogie mit dem MgI -Spektrum und den erwähnten empirischen Regeln erfüllt, ist in Fig. 12 graphisch dargestellt. Rechts sind die Terme des MgI -Spektrums, links die entsprechenden Niveaus des festen Stickstoffs, welche für die Deutung der beobachteten Serien nötig sind, in halbem Maßstab aufgetragen.

Nach dieser Deutung ist die absolute Höhe der Niveaus e_1 , e_2 und e_4 , welche für die Bildung des ϵ -Systems, der C-Serie und des ϑ -Systems Rechenschaft geben sollten, festgelegt. Für die drei Niveaus e_3 , e_5 und e_6 (Fig. 12 A), welche für die Erklärung der N_2-N_4 - und die ζ -Serie nötig sind, haben wir die absolute Höhe nicht bestimmen können. Die Niveaus sind nur so angebracht, daß man eine einfache Korrespondenz mit dem MgI-Spektrum bekommt. Nach dieser Deutung der N_2-N_4 - und der ζ -Serie haben die beiden Serien denselben Endzustand. Dies stimmt insofern mit der Tatsache, daß der ω -Wert für die N_2-N_4 -Serie (2329) innerhalb der Fehlergrenze mit demjenigen der ζ -Serie (2337) identisch ist.

Gegen diese Deutung der beiden Serien, welche auf der Analogie mit dem MgI-Spektrum beruht, lassen sich mehrere schwerwiegende Gründe anführen.

Wenn die molekularen Elemente des festen Stickstoffs bis zum oberen Niveau der N_2-N_4 -Serie angeregt sind, sollte man erwarten, daß gleichzeitig mit der Emission dieser Serie auch Serien von den tieferliegenden Niveaus wie ϵ , C und ϑ auftreten.

In der Tat findet man oft, daß das N_2 -Band sehr stark auftritt, ohne daß die übrigen erwähnten Serien zu beobachten sind.

Ein zweites ernstes Bedenken gegen die vorgeschlagene Deutung ist die große Trennungsenergie für den Endzustand der ζ -Serie.

Nehmen wir an, daß nach der Trennung höchstens eines der beiden Atome in angeregtem Zustand vorkommt, so muß die folgende Bedingung erfüllt sein:

$$(35a) \quad E_{\zeta} + D_{\zeta} \equiv D_m + J_a.$$

D_m ist die Dissoziationsenergie des Stickstoffmoleküls, J_a die Ionisierungsenergie des Stickstoffatoms. D_{ζ} ist die Trennungsenergie des Endzustandes der ζ -Serie und E_{ζ} ist die Energie, die erforderlich ist, um den Endzustand der ζ -Serie zu erregen. Setzen wir $D_m = 8,8$, $J_a = 14,5$ und $D_{\zeta} = 21$ Volt, ergibt sich:

$$(35b) \quad E_{\zeta} \equiv 2,3 \text{ Volt.}$$

Die Deutung nach Fig. 12A fordert für E_z einen Wert von 9–10 Volt, der viel zu groß ist, um die Bedingung (35) zu erfüllen.

Wir haben deshalb in Fig. 12B eine Deutung für die beiden Serien angegeben, wo der Endzustand der ζ -Serie so tief liegt, daß die Bedingung (35) innerhalb der Fehlergrenze erfüllt ist.

Bei dieser Deutung wird vorausgesetzt, daß der Endzustand der N_3 – N_4 -Serie dem normalen Zustand des molekularen Elements entspricht, und daß der Anfangszustand dieser Serie und der Endzustand der ζ -Serie zusammenfallen.

Die dadurch eingeführten zwei Niveaus S' und y entsprechen keinen Elektronenzuständen des MgI-Spektrums, sondern man müßte annehmen, daß sie Zuständen entsprechen, wo mindestens zwei Elektronen ihre Quantenzahlen ändern.

Für E_z ergibt sich der Wert 2,36 Volt. Dies würde darauf deuten, daß nach der oszillatorischen Trennung das eine Atom in vollständig ionisierten Zustand überführt wird, während das andere unangeregt bleibt.

Die Deutung der N_1 – N_3 -Serie

§ 30. Nach Gleichung (10b) sollte die fundamentale Schwingungsfrequenz der N_1 – N_3 -Serie 2136 cm^{-1} betragen, und dieser Wert unterscheidet sich nur wenig von der Schwingungsfrequenz des Endzustandes der negativen Stickstoffbanden.

Diese Tatsache deutet darauf hin, daß der Endzustand der N_1 – N_3 -Serie demjenigen des negativen Bandenspektrums entspricht und dieser Zustand ist als N_2^+ erkannt.

Eine solche Annahme ist auch durch mehrere andere Tatsachen gestützt.

Schon in den ersten Versuchen über das Leuchten verfestigter Gase habe ich die Beobachtung gemacht (6), daß die Intensität von N_1 absolut und relativ zu N_2 mit der Dichte der anregenden Strahlen bedeutend zunimmt. Es wurde schon damals erwähnt, daß dieser Effekt darauf deutet, daß ein Ionisierungsvorgang für die Bildung des N_1 -Bandes notwendig ist.

Weiter haben wir gesehen, daß der große Abstand der drei Komponenten einer hohen molekularen Schwingungszahl von etwa 200 cm^{-1} entspricht, und daß die Komponenten sehr diffus sind. Diese Erscheinungen werden auch verständlich, wenn wir annehmen, daß die schwingenden Zentren positiv geladene molekulare Elemente (N_2^+) sind. Das ausgeschleuderte Elektron wird irgendwo in der Nähe stecken und die quasielastischen Kräfte, welche die Schwingungen bewirken, werden durch das elektrostatische Feld, welches das positive Teilchen umgibt, verstärkt. Je nach der Verteilung der Ladungen wird die Bindungskraft bedeutenden Schwankungen unterworfen sein. Dies bewirkt Änderungen der Energiequanten der molekularen Schwingungen und entsprechende Verbreiterung der einzelnen Komponenten des N_1 -Bandes.

Wir können auch in dieser Weise die Transformation des N_1 -Bandes in Edelgasmischungen verstehen, die darin besteht, daß bei Verminderung der Partikelgröße nur die Hauptkomponente als eine verschärfte Linie zurückbleibt, während die Nebenkompenten verschwinden.

Wenn die Partikeln nur eine geringe Zahl von molekularen Elementen enthalten, bleibt das Elektron nicht stecken, und die Molekülschwingungen werden überhaupt zerstört. Im Grenzfall werden wir eine scharfe Linie ($\lambda = 5577,4\text{ \AA E}$) bekommen.

In der Nordlichtregion sollte in der Tat der Stickstoff in der Form von submikroskopischen Kristallen vorhanden sein, und wir sollten diese scharfe Grenzlinie ($5577,4\text{ \AA E}$) in der Form von der starken grünen Nordlichtlinie beobachten.

In bezug auf den Anfangszustand der N_1 — N_3 -Serie deutet die Intensitätsverteilung darauf, daß $\omega' > \omega''$ ist. Diese Bedingung ist auch erfüllt für die negativen Stickstoffbanden. Dies deutet darauf, daß auch der Anfangszustand der N_1 — N_3 -Serie mit demjenigen des negativen Bandenspektrums korrespondiert, oder man kann es so ausdrücken: *Das negative Bandenspektrum des gasförmigen Stickstoffs wird in die N_1 — N_3 -Serie umgewandelt, wenn die Moleküle im Gitterverband stehen. Im kurzwelligen Teil des Nordlichtspektrums tritt die (0—0)-Linie 3914 des negativen Bandenspektrums mit dominierender Stärke auf. Im langwelligen Teil dominiert die grüne Nord-*

lichtlinie (5577), die gemäß unserer Auffassung durch den (0—0)-Übergang der entsprechenden Elektronenniveaus $x'-e'$ Fig. 12 des festen Stickstoffs entstehen sollte.

Vergleich zwischen den Elektronenniveaus des Stickstoffmoleküls im festen und gasförmigen Zustand

§ 31. Für gasförmigen Stickstoff hat man schon vor einigen Jahren ein Niveausystem aufgestellt und es fragt sich, wie sich dieses System zu demjenigen des festen Stickstoffs verhält.

Eine Zusammenstellung der Niveausysteme mit ihren Termsymbolen des festen und gasförmigen Zustandes ist in Tab. 20 gegeben. Für den gasförmigen Zustand geben Birge und Mulliken nicht ganz dieselben Termsymbole, und wir haben deshalb die Angaben von den beiden Forschern in der Tab. 20 angeführt.

Tabelle 20

Fester Stickstoff			Gasförmiger Stickstoff			
Niveaus	Volt	Quantsymbole	Niveaus	Volt	Quantsymbole	
					Birge	Mulliken
x	0	$1^1 S$	x	0	$1^1 S$	$1^1 S$
e_1	5,90	$2^3 P$	A	8,18	$2^3 P$	$3 S (3 D?)$
e_2	9,17	$2^1 P$	a	8,50		$2^1 P$
e_3		$2^1 S$ oder $2^3 S$	B	9,35	$2^1 P$	$3 P_n$
e_4	11,78	$3^1 D$ „ $3^3 P$	C	13,00	$3^3 P$	$3 P_n$
e_5		$3^1 S$ „ $3^3 S$	D	14,80	$n^3 P$	$3 D$ od. $3 S$
e_6		$5^1 S, 5^3 S$ oder $5^1 P$				
x'	16,9 (?)	$N_2^+ \quad 2^3 S$	x'	16,9 (?)	$2^3 S$	$2^3 S$
e'	19,1 (?)	$N_2^+ \quad 2^3 S$	A'	20,1	$2^3 S$	$2^3 S$

Zuerst bemerken wir, daß für festen Stickstoff die Niveaus e_3, e_5, e_6 der Serien N_2-N_4 und ζ , wie schon erwähnt, nicht festgelegt sind, und ihre Existenz ist auch sehr zweifelhaft, indem die beiden Serien wahrscheinlich anders gedeutet werden müssen (z. B. wie in Fig. 12B angegeben.)

Das e_1 -Niveau (5,90 Volt), das durch den Anfangszustand des ϵ -Systems bestimmt ist, scheint mit keinem der bis jetzt bekannten Niveaus des gasförmigen Zustandes zu korrespondieren. Dagegen hat man für gasförmigen CO ein ähnliches Niveau, welches durch den Anfangszustand der Cameronbanden

bestimmt ist. Das würde bedeuten, daß das ϵ -System den Cameronbanden entsprechen sollte.

Aus Fig. 12 geht hervor: wenn überhaupt Korrespondenz zwischen den MgI-Spektren und denjenigen des festen Stickstoffs bestehen soll, so muß das e_1 -Niveau als ein 2^3P -Zustand angesehen werden. Dann aber kann keines von den jetzt bekannten Niveaus des gasförmigen Stickstoffs ein 2^3P -Zustand sein. Hiermit stimmen auch die Symbole von Mulliken.

Eine Korrespondenz ist jedoch wahrscheinlich für die folgenden Zustände vorhanden:

Niveau e_1 entspricht wahrscheinlich (a) oder B,

"	e_4	"	"	C,
"	e'	"	"	A'.

Die C-Serie und die ϵ -Serien, welche von Argonmischungen emittiert sind, bestehen aus Dubletten. Für die C-Serie ist die Dublettentfernung 44 cm^{-1} , für die ϵ -Serien 43,8, oder sie sind innerhalb der Fehlergrenze identisch.

Wie erwähnt kann die Dublettbildung durch Molekülschwingungen erklärt werden. In diesem Fall aber — wie aus Fig. 12 ersichtlich ist — kann auch die Aufspaltung auf die Multiplizität des 3P -Terms zurückgeführt werden. Für die C-Serie wäre dann die Aufspaltung dem Endzustand, für die ϵ -Serien dem Anfangszustand zuzuschreiben. Da der Abstand zwischen zwei Stickstoffniveaus etwa zweimal größer als die Entfernung korrespondierender MgI-Niveaus ist, sind die folgenden Abstände der 3P -Niveaus zu erwarten:

$$^3P_2 - ^3P_1 = 2 \cdot 41 = 82 \text{ cm}^{-1},$$

$$^3P_1 - ^3P_0 = 2 \cdot 20 = 40 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Trennung der C- und ϵ -Dubletten paßt gut mit dem letzten Wert. Das 3P_2 -Niveau sollte demnach nicht engagiert sein.

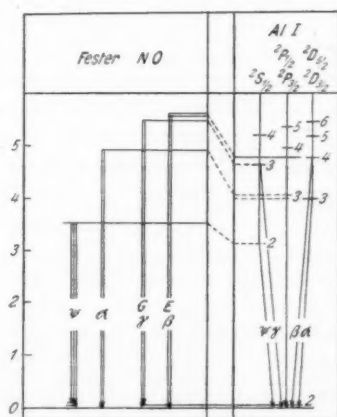
Die Elektronenzustände der A-, α -, ψ -Serien

§ 32. Die Serien A, α und ψ scheinen auf demselben Endzustand wie die G- und E-Systeme, welche dem NO-Molekül gehören, aufgebaut zu sein.

Die Terme des NO-Moleküls, welche der Änderung eines einzigen Valenzelektrons entsprechen, sollten den Termen von AlI analog sein.

Unter dieser Voraussetzung haben wir die Niveaus der α -, ψ -, G - und E -Serien neben dem AlI-Schema in Fig. 13 angegeben. Wir erinnern, daß die A -Serie nur als eine diffuse Form der α -Serie anzusehen ist.

Die Korrespondenz mit dem AlI-Spektrum fordert, daß die Quantensymbole, welche Birge, Sponer und Mulliken angenommen haben, geändert werden. Der Anfangszustand der ψ -Serie korrespondiert mit 2^2S und derjenige der α -Serie



Elektronenniveaus der A-Familie

Fig. 13

mit $3^2D_{5,3}$. Die früher eingeführten Niveaus A und B , welche die Anfangszustände der γ - und β -Banden (unser G - und E -System) bilden, korrespondieren mit 3^2S bzw. 4^2D . Diese Ansätze sind im Einklang mit der Tatsache, daß der Anfangszustand der γ -Banden eine hohe Frequenz ω , während derjenige der β -Banden eine dem D -Term entsprechende kleine Schwingungsfrequenz besitzt.

Unsere Niveaudarstellung (Fig. 13) des NO-Moleküls gibt eine relative Lage der Niveaus, die ungefähr mit derjenigen des AlI-Spektrums übereinstimmt, während die Deutung von Birge und Sponer eine große Deformation der relativen Lage der Niveaus bedeuten würde.

Aus Fig. 13 ersieht man, daß die NO-Niveaus mit den korrespondierenden AlI-Niveaus verglichen im Verhältnis 1,15 : 1 gehoben sind.

Wir werden dieses Vergrößerungsverhältnis auch auf die Trennung der Dubletten anwenden.

Für AlI hat man für den Normalzustand $2^2 P_{1/2} - 2^2 P_{3/2} = 112 \text{ cm}^{-1}$. Die entsprechende Trennung des Grundzustandes von NO sollte $1,15 \cdot 112 = 128$ betragen. Die Trennung der G-Dublette ist 120, und diese Übereinstimmung läßt vermuten, daß die Dublettstruktur des G-Systems (γ -Banden) an den Grundzustand geknüpft ist.

Die Trennung der E-c-Serien ist nur etwa 90 cm^{-1} , und muß dem Anfangszustand zugeschrieben werden.

Vergleichen wir die Absolutwerte der Frequenzen für die E-c-Serien einerseits und die β -Banden andererseits, finden wir eine Differenz von etwa 158 cm^{-1} . Diese Zahl kann wohl mit Fehler behaftet sein, aber sie ist zu groß, um gänzlich als Meßfehler angesehen zu werden.

Der Hauptteil dieses Unterschiedes wäre durch die Annahme erklärt, daß die β -Banden $2^2 P_{1/2}$, während die E-c-Serien $2^2 P_{3/2}$ als Endzustand haben.

Die Dubletten der α -Serie, die nur in Neommischungen bei der Temperatur des flüssigen Heliums beobachtet sind, dürfen wir wahrscheinlich auf Molekülschwingungen zurückführen.

Liste der veröffentlichten Arbeiten

- 1) L. Vegard, Light emitted from solid nitrogen when bombarded with cathode rays and its bearing on the auroral spectrum. Proc. of Koninkl. Akad. v. Wet. Amsterdam V. XXVII, 1924. Comm. of the Phys. Lab. Leiden No. 168 d. 1924.
- 2) L. Vegard, On Low temperature investigations in the service of cosimical physics. Comm. No. 8 to the fourth International Congress of Refrigeration, London, June 1924.
- 3) L. Vegard, Nature 1924.
- 4) L. Vegard, Das Nordlicht und die höheren Atmosphärenschichten. Die Naturwissenschaften 13. S. 541. 1925.
- 5) L. Vegard, Neuere Ergebnisse über das Leuchten verfestigter Gase und ihre Beziehungen zum Nordlicht. Die Naturwissenschaften 15. S. 438. 1927.

6) L. Vegard, The Luminescence from solidified gases down to the temperature of liquid hydrogen and its application to cosmic phenomena. Comm. from the Phys. Lab. Leiden No. 175. 1925. Det Norske Vid. Akad. Skr. 1 No. 9, 1925.

7) L. Vegard, Supplementary communication. Comm. from the Phys. Lab. Leiden, Suppl. No. 59 to No. 181—192.

8) L. Vegard, Das Leuchten verfestigter Gase und seine Beziehungen zu kosmischen Vorgängen. Ann. d. Phys. 79. S. 377. 1926.

9) L. Vegard, Sur la lumière émise par des gaz solidifiés exposés à des rayons électriques. Comm. de cinquième Congrès Int. d. Froid, Rome, Avril 1928.

10) L. Vegard, Continued Investigations on the luminescence from solidified gases at the temperature of liquid hydrogen. Part 1. Luminescence produced by cathode rays of high velocity. Comm. of the Phys. Lab. Leiden No. 200. Det Norske Vid. Akad. Skr. 1 No. 7, 1929.

11) L. Vegard, Part. 2. Luminescence produced by canal rays Comm. of the Phys. Lab. Leiden No. 205a, 1930. Det Norske Vid. Akad. Skr. 1 No. 13, 1929.

12) L. Vegard, The Crystal structure of solid nitrogen. Nature Aug. 17. p. 31. 1929.

13) L. Vegard, Die Kristallstruktur der α -Form von festem Stickstoff. Det Norske Vid. Akad. Avh. 1 No. 11, 1929. Ztschr. f. Phys. 58. S. 497. 1929.

14) L. Vegard, Struktur und Leuchtfähigkeit von festem Kohlenoxyd. Ztschr. f. Phys. 61. S. 185. 1930.

15) L. Vegard, Further observations on the luminescence from solid nitrogen at the temperature of liquid hydrogen. Comm. from the Phys. Lab. Leiden, Suppl. No. 62, 1927.

16) L. Vegard, Det Norske Vid. Akad. Skr. 1 No. 7, 1927.

17) L. Vegard, New types of emission spectra. Nature Jan. 4, 1930.

18) L. Vegard, Neue Typen von Emissionsspektren. Die Naturwissenschaften 18. S. 67. 1930. Det Norske Vid. Akad. Avh. 1, No. 2, 1930.

19) L. Vegard, Phil. Mag. 46. S. 193 und 577. 1923.

20) L. Vegard, Ztschr. f. Phys. 16. S. 367. 1923.

21) L. Vegard, The second green auroral line. Det Norske Vid. Akad. Avh. 1. No. 2, 1927. Nature March 1927.

22) L. Vegard, Die Naturwissenschaften 17. S. 980. 1929.

23) L. Vegard, The origin of the red colour of the aurora of Jan. 26, 1926. Det Norske Vid. Akad. Avh. 1 No. 2, 1926.

24) L. Vegard, Das Nordlicht, Handbuch der Experimentalphysik, B. 25. S. 1, Leipzig 1928.

25) L. Vegard, H. Kamerlingh Onnes and W. H. Keesom, Emission de lumière par des gaz solidifiés à la température de l'hélium liquide et origine du spectre auroral. C. R. 180. p. 1084. 1925. Proc. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam XXVIII. p. 331. 1925. Comm. from the Phys. Lab. Leiden No. 173d.

26) L. Vegard, H. Kamerlingh Onnes and W. H. Keesom, The Luminescence of solidified gases at liquid helium temperature. Comm. from the Phys. Lab. Leiden No. 183, 1926.

27) L. Vegard and W. H. Keesom, On the luminescence produced by bombarding solidified gases with electric rays at the temperature of liquid helium. Kon. Akad. v. Wet. **36**, p. 364, 1927. Comm. from the Phys. Lab. Leiden No. 186, 1927.

28) L. Vegard and W. H. Keesom, Luminescence from solidified gases at the temperature of liquid helium. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam 1930. Comm. of the Phys. Lab. Leiden No. 205b, 1930.

Oslo, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 9. Juli 1930)

Berichtigung zur Arbeit:

„Entwicklung einer allgemeingültigen Formel . . . usw.“ von Erich Salzwedel. Ann. d. Phys., 5. Folge, Bd. 5, Heft 7, 1930. S. 853–886.

S. 855, Z. 2 von unten lies: Wahl der Koordinatenmaßstäbe.

S. 873 unten muß die Gleichung geschrieben werden:

$$s_t = s_a - \left[\frac{s_a - s_r}{\sqrt{\delta - t_a} - \sqrt{\delta - t}} \pm 10^{-3} \cdot \sqrt{\left(\beta - \frac{2,5}{100} \cdot r \right)^2 - \left(\beta - \frac{2,5}{100} \cdot t \right)^2} \right] \cdot (\sqrt{\delta - t_a} - \sqrt{\delta - t});$$

m,
re.

eed
of
the

ied
am

on
30.

2
]

>